Die Einwirkung von Semikarbazid und Silbernitrit auf cyclische Nitrosochloride.

Untersuchung zweier aetherischer Oele.

Zur Kenntnis der symmetrischen und asymmetrischen Phenylhydrazine.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

NOAH PENTMANN

aus **Omsk** (Sibirien.)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
Buchdruckerei Brin & Cie., Spalenvorstadt 9
1914.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

BASEL, den 20. Mai 1914.

H. Rupe, Dekan.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0069

I.

Cyclische Nitrosochloride, Nitrosite und freies Semikarbazid.

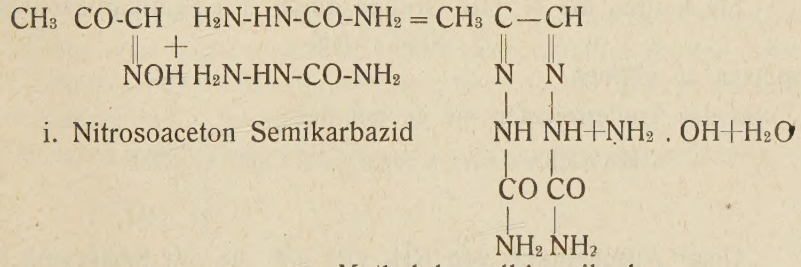
A. Theoretischer Teil.

Mit dem Studium der Reaktionsfähigkeiten des in den 90. Jahren des vorigen Jahrhunderts zuerst dargestellten Semikarbazids beschäftigen sich seit längerer Zeit im hiesigen Universitätslaboratorium Prof. *Rupe* und seine Schüler, deren Resultate in einer Anzahl von Veröffentlichungen zu finden sind.[1])

Rupe und Kessler beobachteten[2]) gelegentlich der Semikarbazid-semikarbazone Untersuchungen, dass bei bestimmten Bedingungen die Gruppe N . OH durch den Semikarbazonrest leicht ersetzt werden kann.

Erwärmt man ein Isonitrosoketon in 50 % alkoholischer Lösung mit Semikarbazidchlorhydrat, so bildet sich unter Eliminierung der Nitrosogruppe ein Semikarbazon unter Austritt von NH_2 OH. —

Auf diese Weise ist es den Autoren gelungen, Semikarbazone von Ketoaldehyden oder von Diketonen darzustellen.



i. Nitrosoaceton Semikarbazid

Methylglyoxalbisemikarbazon.

[1]) Rupe & Schlochow, Ber. 36, 1470 (1903).
Rupe & Lotz, Ber. 36, 2802 (1903).
Rupe & Schlochow, Ber. 36, 4377 (1903).
Rupe & Hinterlach, Ber. 40, 4764 (1907).
Rupe & Kessler, Ber. 42, 4718 (1909), Ber. 45, 26 (1912).
Rupe & Oestreicher, Ber. 45, 30 (1912).
Rupe & Fiedler, I. f. Pr. Ch. 84, 809 (1912).

[2]) Ber. 42, 4720.

Dasselbe Verhalten zeigten andere aliphatische Ketone. Versuche, die gleiche Wirkung des Semikarbazids auf die Nitrosogruppe aromatischer Ketone zu übertragen, waren ergebnislos.

Wenn wir aber bedenken, dass die aromatischen Nitrosogruppen auch z. B. gegen Acetylchlorid andere Eigenschaften aufweisen, als die aliphatischen, so wird uns der Unterschied nicht allzusehr überraschen.

Wie bekannt, geben die ersteren Acetylverbindungen, während die letzteren H_2O abspalten und Nitrile bilden.[3])

Nitrosoacetophenon C_6H_5-CO-CH=NOH

Nitrosobenzalaceton C_6H_5-CH
|
CH-CO-CH=NOH

gaben selbst bei wochenlanger Einwirkung auch beim Kochen keine Semikarbazone, sie vertauschten ihre N . OH Gruppe gegen Semikarbazid nicht.

Rupe und Fiedler[4]) unternahmen es nun, diese Versuche auf eine weitere Reihe von Verbindungen auszudehnen: auf die sogenannten

Hydroxamsäuren R . C . OH
‖
NOH.

Sie hofften die N . OH Gruppe durch den Semikarbazonrest

$= N . NH\text{-}CO\text{-}NH_2$

ersetzen zu können.

In der Tat erreichten sie es bei der

Benzhydroxamsäure C_6H_5 C . OH
‖
N . OH.

Unter Abscheidung von NH_2 OH gab sie mit Semikarbazid den Körper

C_6H_5C . OH
‖
N . NH . CO . NH_2, der sich dann als identisch mit dem von *Widmann & Cleve*[5]) aus Benzolsäureanhydrid und freiem Semikarbazid dargestellten Benzoylsemikarbazid

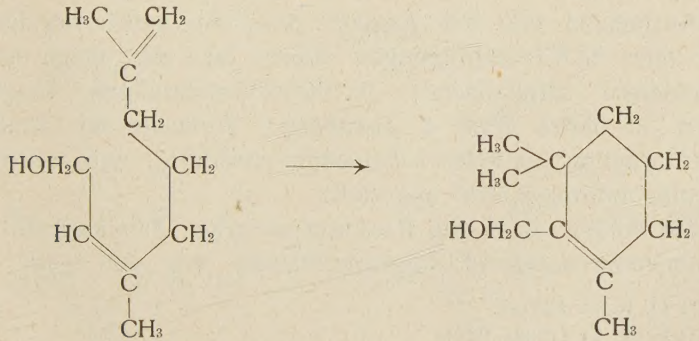
[3]) Ber. 20, 656, 21, 94, 1382.
[4]) Ber. 31, 381.
[5]) Journ. f. pr. Ch. 84, 809, 1912.

C_6H_5 CO
‖
NH NH CO-NH_2 herausstellte.

Doch bald sah man ein, dass nur wenige Hydroxamsäuren mit Semibarkazid reagierten, schon die Phenylessighydroxamsäure C_6H_5 CH_2 C-OH
‖
NOH bereitete Schwierigkeiten und die Salicyl- und Zimmthydroxamsäuren reagierten überhaupt nicht.

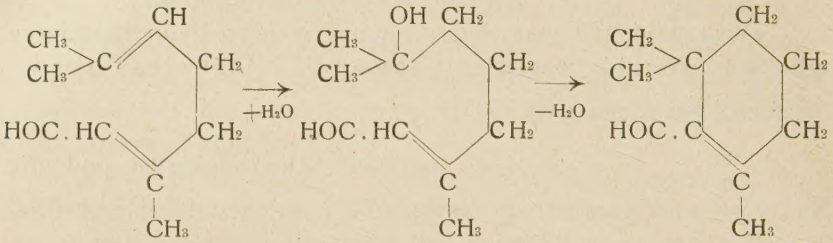
Die erwartete Reaktion mit einer aliphatischen Hydroxamsäure, nämlich mit der Acethydroxamsäure
CH_3 C-OH
‖
NOH gelang sehr gut. —

Es blieb noch in der dritten Klasse der chemischen Verbindungen, die hydriert-cyclische Moleküle aufweisen, Versuche anzustellen, — und zwar mit Nitrosoderivaten von Kohlen-Wasserstoffen, die von den Pflanzen geliefert werden. Da die Pflanzen diese Kohlenwasserstoffe aus Verbindungen bilden, die zu den aliphatischen (Methanderiv.) gehören, ist wohl anzunehmen, dass primär auch Körper entstehen, die aliphatisch sind und die dann unter Ringschluss, den die Pflanze leicht herbeizuführen scheint, in die hydriertcyclischen Moleküle übergehen. Erwähnt mag noch werden, dass die Umwandlung der aliphatischen in die hydriert-cyclischen Verbindungen leicht im Laboratorium bewerkstelligt werden kann; ich erinnere nur an die Umwandlung des Dihydromyrcens unter Ringschluss in Cyclo-dihydromyrcen durch Behandlung mit H_2SO_4, oder an die Ringbildung unter Einwirkung von Säuren bei Geraniol



Geraniol Cyclogeraniol

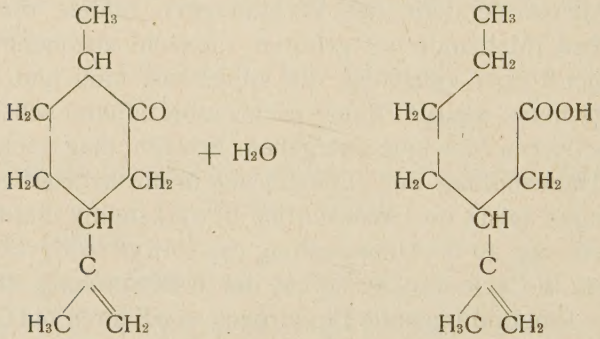
oder auch die Umwandlung des Citrals[6]) vermittelst wasseranlagernden Reagentien durch Ringschliessung in Cyclocitral



Citral interm. Cyclocitral

Die nahe Verwandschaft der hydriert-cyclischen Verbindungen mit den aliphatischen zeigt sich auch beim Zerfall der ersteren, bei gew. Bedingungen, in aliaphat. Körper, daher ist die Erwartung ähnlicher Reactionsfähigkeiten begründet.

G. Ciamician & P. Silber[7]) haben z. B. gefunden, dass Dihydrocarvon bei bestimmten Bedingungen dem Lichte ausgesetzt, eine aliphatische Säure C_{10} H_{18} O_2 gab.

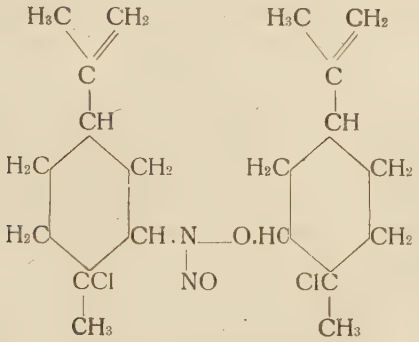


Ausgehend von der Ansicht, dass die hydriert-cyclischen NOH- oder NOCl-Verbindungen ebenso wie die ihnen analog konstituierten aliphatischen Isonitrosoverbindungen reagieren müssen — hatten *Rupe & Altenburg*[8]) Versuche mit Semikarbazidchlorhydrat und Bis-Limonennitrosochlorid, wie auch mit Bisterpineolnitrosochlorid angestellt.

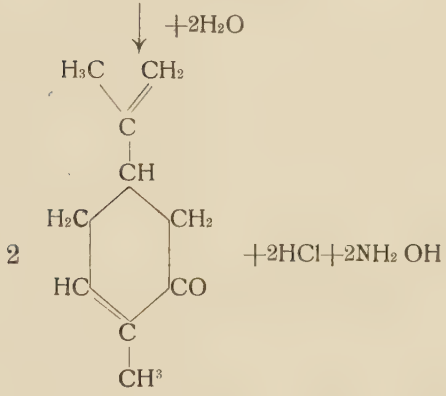
Sie fanden, dass die Reaktion zwischen Semikarbazid und Bislimonennitrosochlorid folgendermassen vor sich geht: der

[6]) D. R. P. 123747.
[7]) B. B. 41 (1908) 1928.
[8]) B. B, 43 (1910) 3473.

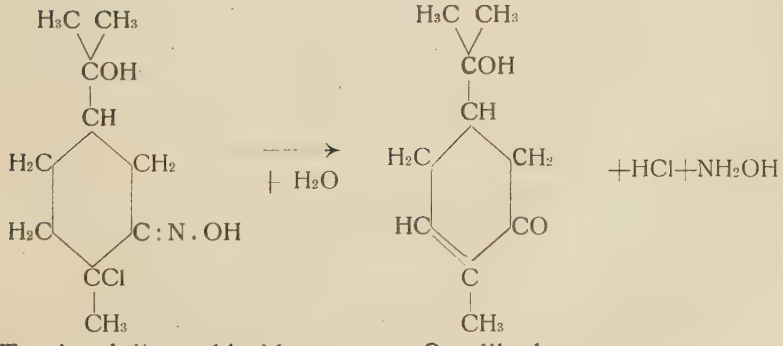
bimolekulare Körper verwandelt sich in das monomolekulare Nitrosochlorid, Salzsäure wird abgespalten, es bildet sich Carvoxim, dieses löst NH_2OH ab und als Endprodukt entsteht Carvon. Beim Einwirken von Semikarbazidchlorhydrat auf Bisterpineolnitrosochlorid entstand Oxydihydrocarvon, in Form:



Limonennitrosochlorid



Carvon



Terpineolnitrosochlorid — Oxydihydrocarvon

Somit sehen wir, dass die angeführten cyclischen Nitrosoverbindungen, gleich den aromatischen, im Gegensatz zu den aliphatischen, ihre Nitrosogruppe gegen den Semikarbazidrest nicht ersetzen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. *H. Rupe* unternahm ich die weiteren Untersuchungen über die Einwirkung von Semikarbazid auf cyclische Nitrosochloride, Nitrosite usw. —

Bei den Arbeiten mit Terpenen ist es äusserst wichtig, womöglich reine Körper zu haben und bei den Reaktionen nicht teilnehmende Substanzen auszuschalten, deswegen zog ich vor das Semikarbazidsalz, das bei den früheren Arbeiten gebraucht wurde, durch selbsthergestelltes freies Semikarbazid, desen Darstellung im experimentellen Teil beschrieben wird, zu ersetzen.

Es schien mir von Interesse, die Einwirkung von freiem Semikarbazid auf Bis-Limonennitrosochlorid zu beobachten.

Etwas mehr als die berechnete Menge Semikarbazid wurde mit frisch dargestelltem Limonennitrosochlorid vom Sm. 105° in alkoholischer Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad ruhig erhitzt; allmählich schied sich ein weisser kristallinischer Körper ab. Nach dem Erkalten wurde er abfiltriert und, da er nicht einheitlich war, suchte ich ein Lösungsmittel, um die einzelnen Körper zu trennen. Dies war Wasser. Ein Teil, und zwar der grösste Teil, löste sich in Wasser, der andere dagegen war ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das bei 245° unter Zersetzung schmolz, und das als Hydrazodicarbonamid $H_2N.CO.NH.NH.CO.NH_2$ bestimmt wurde.

Dieser Körper ist von *Thiele*[9]) aus Azodikarbonamid durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff oder durch Kochen mit conc. Salzsäure, ferner aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung dargestellt worden. Seine Bildung im angeführten Versuche wird durch die teilweise Zersetzung des Semikarbazids verursacht, analog der Biuretbildung aus Harnstoff.

$$2\,CO\begin{matrix}NH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix} \longrightarrow NH_2.CO.NH.CO\,NH_2 + NH_3$$

[9]) A. 273, 133.

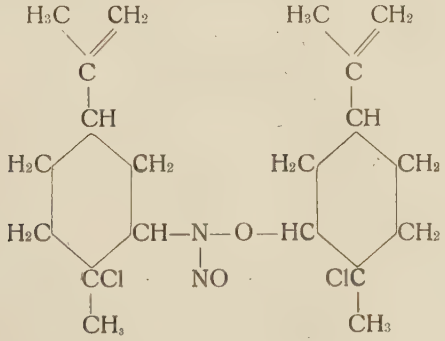
Der in Wasser lösliche Körper erwies sich als Semikarbazidchlorhydrat, so dass der Vorgang der Reaktion folgendermassen darzustellen ist:

Der bimolekulare Körper verwandelt sich in das einfache Limonennitrosochlorid, Salzsäure wird an das fr. Semikarbazid abgegeben und nun sollte sich, wie der obige Reaktionsgang zeigt, Carvoxim bilden. — Dies geschah auch. Im alkoholischen Filtrat schied sich reichlich das stark nach Kümmel riechende Carvoxim aus.

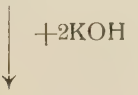
Wie auch die Einwirkungsart modifiziert wurde, die Endresultate waren dieselben.

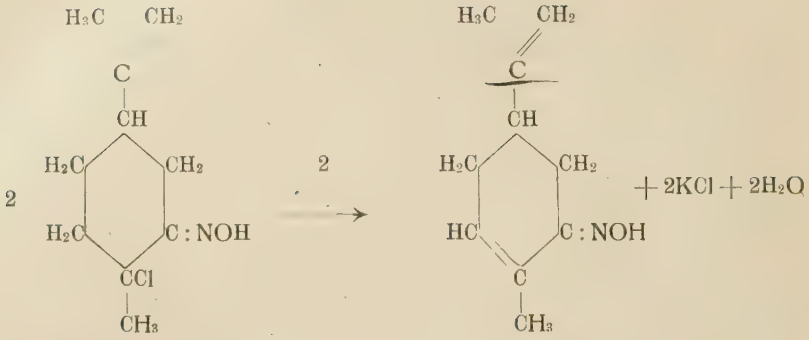
Beim längeren Kochen einer Probe schied sich aus dem alkoholischen Filtrat ausser Carvoxim ein Oel aus, das bei der sehr kleinen Ausbeute unmöglich zu identifizieren war; es löste sich in verdünnter HCl und ging im Vacuum von 13 mm bei 150—152° über.

Somit verhält sich Bislimonennitrosochlorid fr. Semikarbazid gegenüber genau so, wie beim Behandeln mit Alkalien. Auch dort tritt die Verseifung des bimolekularen Nitrosochlorids zur monomolekularen Verbindung ein, Salzsäure wird abgespalten und es entsteht ein ungesättigtes monomolekulares Oxim;



Limonenbisnitrosochlorid

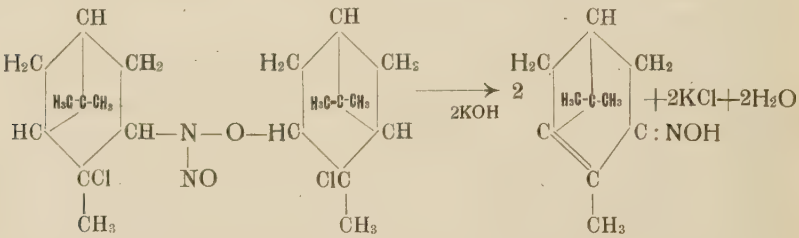




Gechlortes Oxim Cavoxim

Ganz anders verhält es sich mit der Nitrosochloridverbindung des Pinens bei der Behandlung mit freiem Semikarbazid.

Während Pinennitrosochlorid nach *Tilden* [10]) beim Erwärmen mit alkohol. KOH oder nach *Wallach & Lorentz* [11]) durch Kochen mit Natriumaethylat am Rückflusskühler auf dem Wasserbade Nitrosopinen gibt,



Pinennitrosochlorid Nitrosopinen

erhielt ich beim ruhigen Kochen von Bis-Pinennitrosochlorid das nach einem neuen verbesserten Verfahren frisch dargestellt wurde, ein ganz unerwartetes Resultat. Zuerst spaltete es wie beim Limonennitrosochlorid Salzsäure ab, die sich an das Semikarbazid anlagerte und als Semikarbazidchlorhydrat ausfiel, — dann aber entstand sofort Stickstoffwasserstoffsäure N_3H.

Nach der Entfernung derselben wurde schliesslich in den Destillationsrückständen unverändertes, reines Pinen gefunden.

Demnach ist die Reaktion wie folgt vor sich gegangen:

Die —C=NOH Gruppe wird also nicht wie gewöhnlich als Hydroxylamin, sondern als salpetrige Säure abgespalten. Die

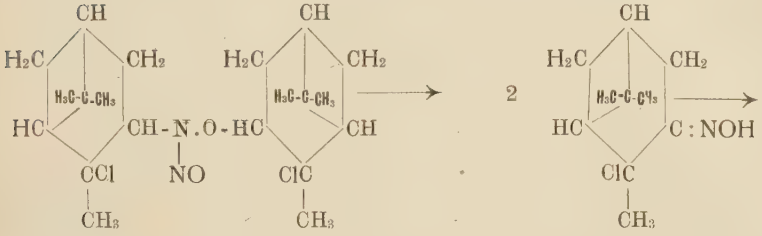
[10]) Jahresber. 1875, 390.

[11]) Annal. d. Chemie 268, 198.

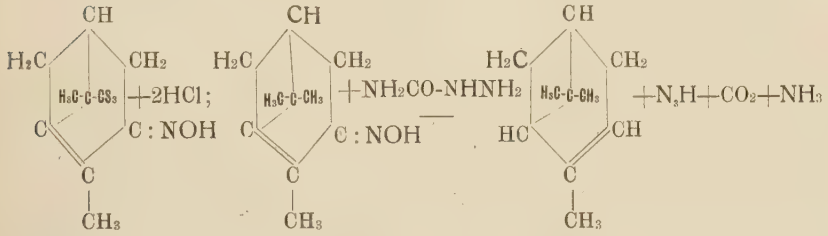
salpetrige Säure wirkt nun ihrerseits auf das Semikarbazid unter Bildung von Nitrososemikarbazid ein, welches dann sofort in Stickstoffwasserstoffsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

$$H_2N\text{-}HN\text{-}CO\text{-}NH_2 + HNO_2 = H_2N\text{-}ON.N\text{-}CO.NH_2 + H_2O$$

$$H_2N\text{-}ON.N.CO\text{-}NH_2 \rightarrow N_3H + CO_2 + NH_3$$

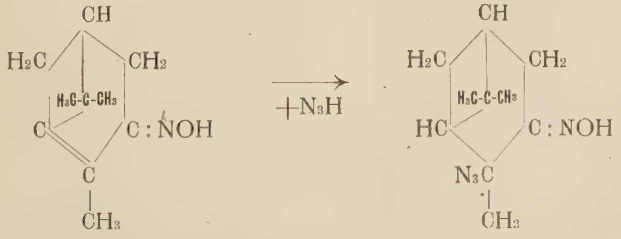


Pinennitrosochlorid — Gechlortes Pinenoxim



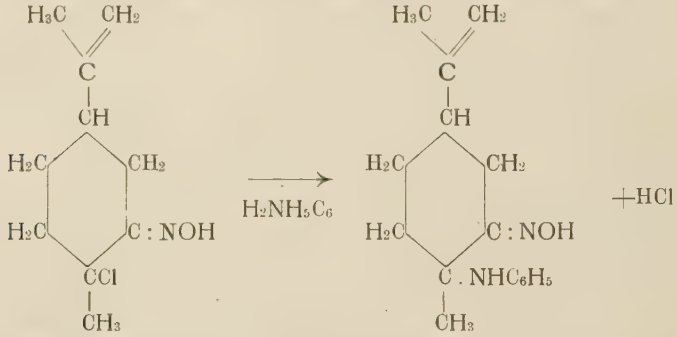
Nitrosopinen — Nitrosopinen — Pinen

Auch hier wurden die Versuchsbedingungen geändert, die angeführten Verbindungen wurden aber immer wieder erhalten. Es ist bei dieser Reaktion nicht ausgeschlossen, dass es sich als Zwischenprodukt — das von *M. O. Forster & S. H. Newman* [12]) gefundene — analog dem Limonennitrosoazid [13]) — Pinennitrosoazid bildete, welches, da in alkalischer Lösung gearbeitet wird, sofort wieder zerfällt.



[12]) Journ. chem. Society 99 (1911) 244.
[13]) Proc. chem. Society 27 (1911) 195.

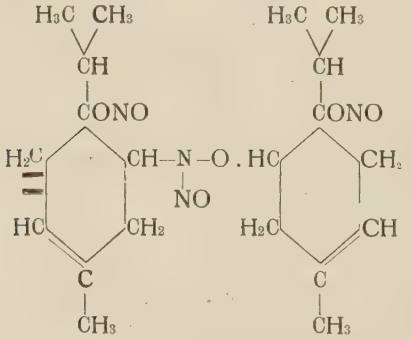
Der abweichende Vorgang bei der Einwirkung von Semikarbazid auf Pinennitrosochlorid ist keine zufällige Erscheinung. Das Nitrosochlorid des Pinens nimmt überhaupt in vielen Fällen eine Sonderstellung in der Nitrosochloridgruppe der Terpene ein. So teilt es die Eigenschaft der leichten Umsetzung der Nitrosochloride durch aromatische Basen in Nitrolamine nicht. Limonennitrosochlorid gibt z. B. mit Anilin das Limonennitrolanilid.



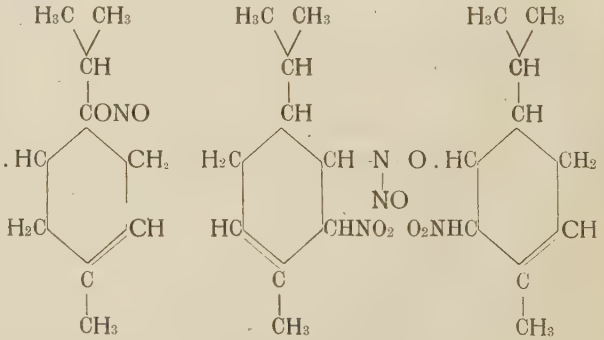
Pinennitrosochlorid dagegen gibt mit Anilin k e i n e Nitrolverbindung; es entsteht Amidoazobenzol und dann Pinen (Abspaltung von NO_2H).

$$(C_{10}H_{16}.NOCl)_2 + 4C_6H_5NH_2 = 2C_{10}H_{16} + 2C_6H_5N_2C_6H_4NH_2 + 2H_2O + 2HCl.$$

Bis jetzt wurden Versuche mit den einigermassen leicht zugänglichen Nitrosochloriden der cyclischen Kohlenwasserstoffe gemacht, nun wollte ich aber sehen, wie es sich mit den Nitrositen ähnlicher Verbindungen verhält; Phellandrenbisnitrosit und Terpinenbisnitrosit wurden herangezogen.



Terpinenbisnitrosit



Phellandrenbisnitrosit

Bei der Darstellung des Terpinennitrosits stiess ich auf langwierige und ärgerliche Schwierigkeiten. Sie wollte nicht gelingen.

Die Ursache liegt jedenfalls im Ausgangsmaterial — im Terpinen. Dutzende von Herstellungsarten aus verschiedenen Terpenen bezw. Alkoholen sind angegeben, die zur Gewinnung reinen Terpinens führen sollen, doch keine, wie es die bekannten Terpenforscher mit Recht annehmen, führt zum sicheren Ziele — reines Terpinen zu erhalten. In der Natur kommt es äusserst selten vor; es wurde bis jetzt nur im Ceylon-Cardamonenöl (Elettaria Cardamonum)[14]) und im Majoranöl (Oryanum majorana)[15]) aufgefunden; möglich ist es aber auch, dass es bei der Darstellung des Oels durch Isomerisation aus anderen Terpenen entstanden ist. Aus irgend einem festen Derivat kann es ohne Veränderung auch nicht gewonnen werden. Aus der Fülle der Darstellungsmöglichkeiten, die in den Handbüchern angegeben ist, fand ich, nach vielen Versuchen, diejenige aus Terpinhydrat und verd. Schwefelsäure[16]), sowie aus frisch destilliertem Terpentinöl und Konz. Schwefelsäure[17]) für grössere Quantitäten als die beste.

Und doch mussten besondere Massnahmen angewendet werden (Arbeiten im Dunkeln usw.) um reines Terpinennitrosit in genügender Menge zu erhalten. Näheres darüber im spez. Teil! Molekulare Mengen Terpinennitrosit und fr. Semikarbazid in Alkohol aufgelöst, gaben nach einstündiger Einwirkung bei Wasserbadtemperatur zuerst, den unentbehrlichen Begleiter bei der Arbeit mit Semikarbazid in der Hitze, das Hydrazodikarbonamid und einen schönen, weissen, tafelförmige Kristalle bildenden Körper, der in verdünnten Säuren löslich ist und dem nach der Analyse die Bruttoformel —

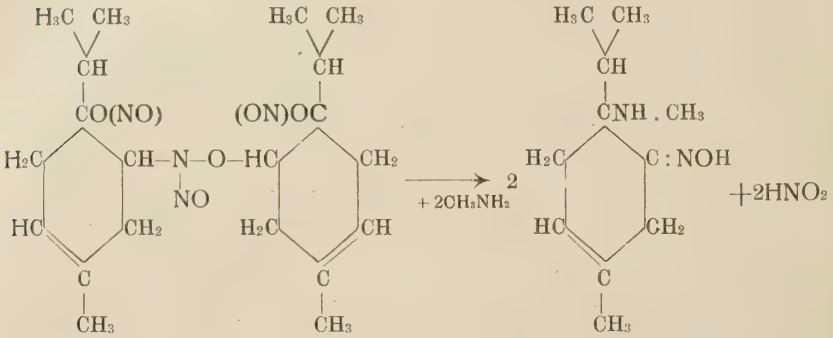
$$C_{11}\,H_{20}N_4O_2 \text{ zukommt.}$$

Es ist also das monomolekulare Terpinennitrosit, in welchem die O (NO) Gruppe durch das Semikarbazonrest $HN.NHCO\text{-}NH_2$ unter Austritt von HNO_2 ersetzt ist.

Wenn auch die Konstitution des Terpennitrosits noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt sein dürfte, so kommt ihm doch die doppeltmolekulare Konstitution[18]) zu, die wir bei den in dieser

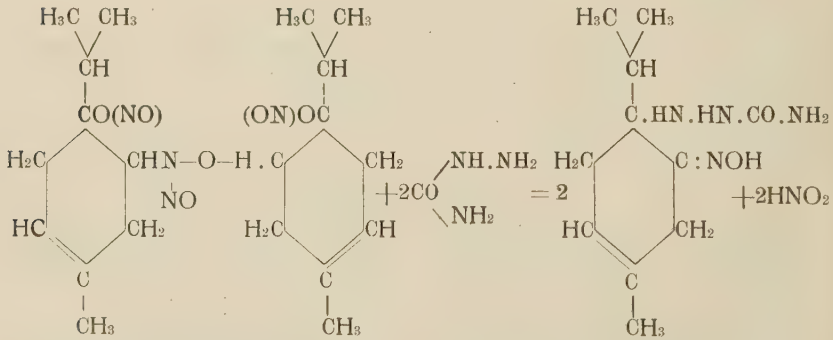
[14]) Weber, Ann. d. Chem. 238, 98 (1887).
[15]) Biltz, Ber. 32, 995 (1899).
[16]) Wallach 239, 33.
[17]) Tilden & Williamson, Beilstein, Handbuch d. org. Ch. III.
[18]) Wallach, Ann. d. Ch. 241, 315, 313, 361; Ber. 21, 175.

Arbeit erwähnten Nitrosochloriden finden. Auch dieses wird durch Basen in die monomolekulare Verbindung aufgespalten. So erhalten wir bei Einwirkung von Methylamin CH_3NH_2:



Terpinennitrolmethylamin

Genau gleich reagiert das Semikarbazid mit Terpinennitrosochlorid, was auch zur Bekräftigung der Annahme der Umwandlung aus dem bimolekularen Körper in den monomolekularen dienen möge. —



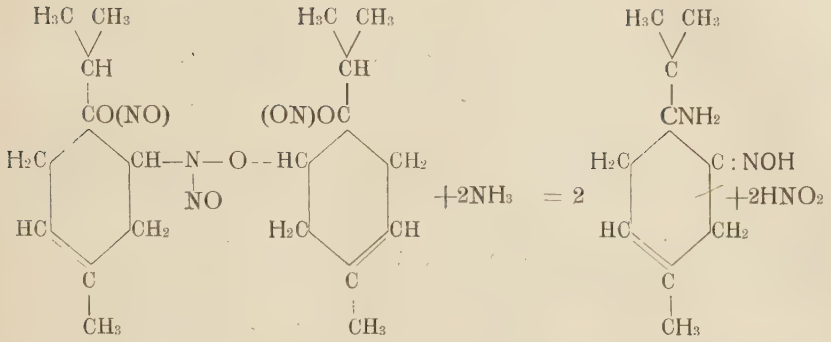
Terpinennitrosit

Terpinennitrolsemikarbazid

In diesem Falle weist das Semikarbazid eine Analogie mit Ammoniak auf. Bei der Einwirkung von konz. Ammoniaklösung erhielt Werner[19]) das Terpinennitrolamin, eine — dem eben erwähnten — neugefundenem Körper analoge Verbindung.

---

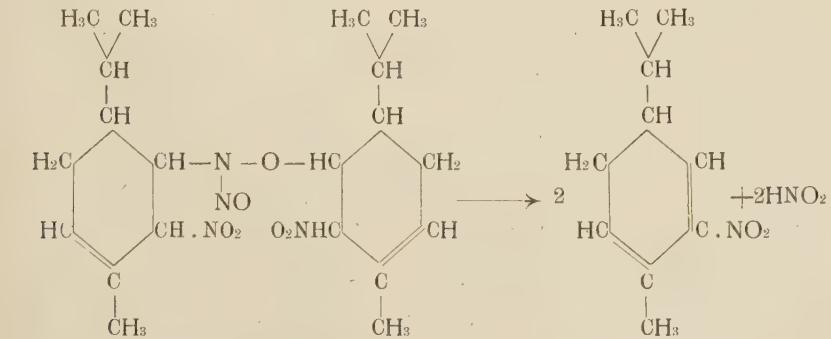
[19]) Inaug. Dissert. Bonn. 1890.



Terpinennitrolamin

Als ich nun zu den Versuchen mit Phellandrennitrit und Semikarbazid überging, erwartete ich à priori die gleichen Umwandlungen, wie bei Terpinennitrosit und Semikarbazid. Andererseits aber, wenn man analoge Reaktionen zwischen den beiden Verbindungen finden wollte, wäre die Mühe vergebens.

Während man bei der Behandlung von Terpinennitrosit mit Ammoniak oder Basen, wie a. a. O. erwähnt wurde glatt monomolekulare Nitrolamine erhält, gibt Phellandrenntrit (Phellandrennitrosit) bei Einwirkung von Ammoniak wie auch Alkalien [20]) Phellandrennitrosooxyd, oder wie es v. Pesci [21]) genannt wurde — Nitrophellandren.



Phellandrennitrosit Nitrophellandren

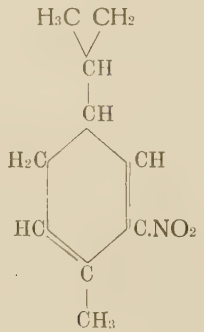
Ebenso verhält es sich mit den Oxydations- und Reduktionsprodukten der beiden Terpenbisnitrositen. Sie sind grundverschieden von einander. Und das gleiche zeigten meine Versuche

[20]) Gaz. ch. 1886, 225.
[21]) Ann. d. Ch. 313, 346.

mit Semikarbazid. Unter mannigfachen Bedingungen wurde in Alkohol gelöstes Semikarbazid mit reinem, bei 105° schmelzendem Phellandrenbisnitrosit zusammengebracht, es zeigte sich immer eine kleine Gasentwicklung, wobei an der Stelle der schwach rötlich gefärbten Reaktionskomponenten sich eine dunkelbraune, zuerst syrupöse, dann zähflüssige Masse abschied. Es mag wohl sein, dass das Gas, wie bei der Einwirkung von Alkali [22]) nichts anderes als Stickoxydul ist, aus

$$(HNO)_2 = N_2O + H_2O,$$

und die dunkelbraune Masse — das von Pesci [23]) gefundene Nitrophellandren — $C_{10}H_{15}NO_2$.

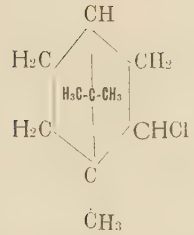


Dann wäre die Analogie in der Reaktionsfähigkeit des Semikarbazides, Ammoniak und Alkalien auch in diesem Falle, wie beim Limonennitrosochlorid und Terpinennitrosit (nicht aber beim Pinennitrosochlorid) erwiesen.

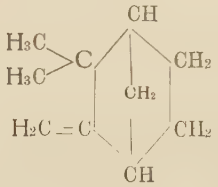
Nach all den Versuchen wurde es klar, dass in Bezug auf Semikarbazid die cyclischen Nitrosoverbindungen eine ganz besondere Stellung einnehmen, und sich wesentlich von den andern Gruppen unterscheiden. Interessant schien es noch die Salzsäure entziehende Eigenschaft des fr. Semikarbazids, die sich bei den Versuchen mit Limonennitrosochlorid und Pinennitrosochlorid kundgab, bei einem Terpenchlorhydrat zu beobachten, aus dem durch Abspaltung von Salzsäure ein für die Technik äusserst wichtiges Produkt hergestellt wird, das als Ausgangsmaterial zur Darstellung des künstlichen Camphers dient. Es handelt sich um das Pinenhydrochlorid (Künstl. Campher).

[22]) Wallach, Ann. d. Ch. 1904, 33, 6, 44.

[23]) Gaz, 16, 225.



Aus diesem hat schon Berthelot im Jahre 1859 [24]) Salzsäure abgespalten und das für die Campherdarstellung nötige Camphen — 6, Menthen — 5, 5 — dimethylbicyclo-hepten dargestellt.



Wallach [25]) erhitzte Pinenhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig 3—4 Stunden lang auf 200° und erhielt auf diese Weise Camphen.

Marsch & Stockdale [26]) bekommen Camphen, wenn sie Pinenhydrochlorid über mässig erhitztem Natronkalk destillieren.

Brühl [27]) wieder will ganz reines Camphen erhalten haben, indem er Pinenhydrochlorid mit kristallisiertem Natriumacetat, NaOH und 96% Alkohol 7 Stunden lang auf 190° erhitzte.

Reychler [28]) stellte Camphen durch Einwirkung von Kaliumphenolat auf Pinenhydrochlorid dar.

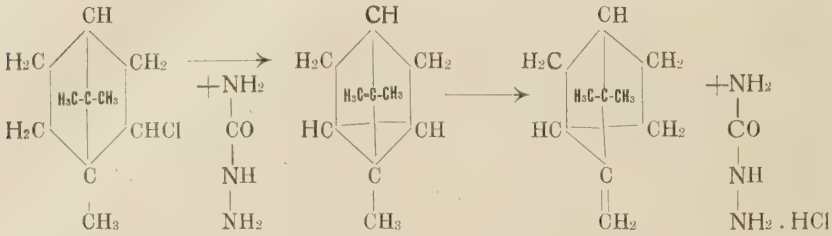
Schliesslich ist die Abspaltung von HCl bei Pinenhydrochlorid durch wässeriges Ammoniak, alkoholisch. Ammoniak und Alkalien, durch Seifen und Basen der aliphatischen Reihe bewirkt worden [29]).

Angespornt durch die Bildung von Semikarbazidchlorhydrat beim Arbeiten mit den mehrfach erwähnten Nitrosochloriden, ver-

[24]) Comptes rend. 47, 266.
[25]) Ann. d. Ch. 239, 6.
[26]) Chem. Soc. 57, 961.
[27]) Ber. 25, 147.
[28]) Centr.-bl. 1904, 1, 1042.
[29]) Akt.-Ges. vorm. E. Schering D. R. P. 149791, 153924, 154107. Centr. Bl. 1904, 1, 1042, 190411, 678, 1904, 11, 965.

suchte ich die Darstellung von Camphen aus Pinenhydrochlorid vermittelst Semikarbazid; es sollte sich Salzsäure von Camphen abspalten und an das Semikarbazidmolekül anlagern. In der Tat, die Reaktion ging wie ich es angenommen hatte vor sich.

Der Reaktionsverlauf ist wohl:



Pinenhydrochlorid intermediär Camphen

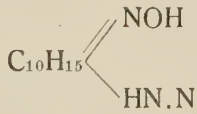
Das intermolekulare tricyclische Produkt kann nicht isoliert werden, sondern sobald die Salzsäure abgespalten ist, tritt Sprengung des Dreirings ein unter Schaffung der Semicyclischen Bindung.

Damit wurden die Untersuchungen auf diesem Gebiete abgeschlossen. *Als Endresultat kann ich zusammenfassend folgendes mitteilen*: Das freie Semikarbazid verhält sich in allen angeführten Versuchen im allgemeinen wie Alkali.

1. Limonennitrosochlorid mit fr. Semikarbazid behandelt, gibt der Hauptmengen nach; Carvoxim, ausserdem Semikarbazidchlorhydrat, Hydrazodicarbonamid und in minimaler Menge ein Oel, das unter 13 mm bei 150—152° destilliert.

2. Pinennitrosochlorid liefert unter ganz gleichen Bedingungen Semikarbazidchlorhydrat, ausserdem entsteht Stickstoffwasserstoffsäure N_3H, Pinen und Hydrazodicarbonamid.

3. Terpinennitrit liefert bei Behandlung mit fr. Semikarbazid einen den Nitrolaminen ähnlichen Körper.



Terpinennitrolsemikarbazid, wie auch Hydrazodicarbonamid.

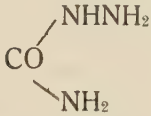
4. Phellandrennitrit, der gleichen Behandlung unterworfen, bildet eine syrupöse Masse, die als Nitrophellandren (Phellandrennitrooxyd) anzusehen ist, $C_{10}H_{15}NO_2$.

5. Pinenhydrochlorid gibt bei der Behandlung mit Semikarbazid an das letztere Chlorwasserstoffsäure ab unter Bildung von Camphen.

Gelegentlich der Arbeit mit Terpennitrit wurde eine verbesserte Darstellungsmethode desselben ausgearbeitet.

B. Spezieller Teil.

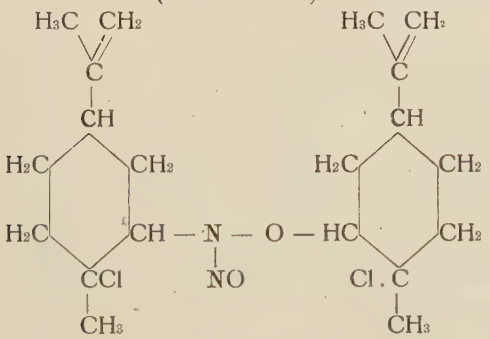
Darstellung des freien Semikarbazides.



Die Darstellungsmethode ist insofern von derjenigen von *Curtius*[30]) abgeändert worden, als an Stelle eines zugeschmolzenen Rohres ein kleiner Autoclav angewendet wurde, der 14—15 Stunden in einem siedenden Wasserbade eintauchte; dadurch war es möglich, ein grösseres Qantum Material anzuwenden und grössere Ausbeuten zu erzielen. Das gebildete Semikarbazid wurde aus dem Autoclaven mit H_2O ausgespült, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, über Schwefelsäure getrocknet und mehrmals aus heissem Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man ein ganz reines Produkt, vom Smp. 96°.

Darstellung des Limonennitrosochlorides.

$(C_{10}H_{16}NOCl)_2$



[30]) Ber 27, 55.
Journ. f. prakt. Ch. 52, 465.

Zuerst wurde es nach *Wallach*[31]) in kleinen Portionen mit dem Ausgangsmaterial von 5 gr dargestellt. Amylnitrit wirkte als Nitrosierungs-, Salzsäure als Chlorierungsmittel, alles in Eisessig gelöst. Dann aber wurde eine Methode angewendet, die der Wallach'schen sowohl in der Bequemlichkeit, als in der Schnelligkeit und Leichtigkeit viel überlegen ist[32]).

50 gr Limonen werden mit 40 gr Eisessig und ebenso viel Aether vermischt und in einer Kältemischung gut gekühlt. In diese bis auf -10^0—12^0 abgekühlte Lösung wird das NOCl-gas, das zwei in Eisbecken stehenden Waschflaschen (nicht in Kältemischung) passiert — langsam eingeleitet, wobei durch einen Turbinenrührer tüchtig gerührt wird. Das NOCl-gas wird für diesen Zweck am besten wie folgt dargestellt: in einer grossen Saugflasche die mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen ist, wird Kochsalz mit Salzsäure zu einem Brei vermischt. In die Durchbohrungen kommen zwei Tropfrichter — der eine mit konz. Schwefelsäure, der zweite mit einer konz. Natriumnitritlösung. Bei ruhigen Tropfenlassen der Reagentien entwickelt sich glatt ohne jegliche Störung das gewünschte NO.Cl.

Nach einiger Zeit scheidet sich das Limonennitrosochlorid in schönen Kristallen ab, am Schluss entsteht ein weisser Brei; nach sofortigem Absaugen und Nachwaschen mit Methylalkohol, erhielt ich ein reines Produkt von Sm. 105^0.

Die Ausbeute erreicht manchmal, es hängt von der Kühlung und opt. Aktivität des Limonens ab, bis $45^0/_0$, gegenüber 18—$20^0/_0$ nach dem früheren Verfahren; auch können grössere Mengen gleichzeitig in Arbeit genommen werden.

Limonennitrosochlorid und freies Semikarbazid.

30 gr Limonennitrosochlorid in 200 ccm Alkohol klar aufgelöst, werden mit 20 gr in 75 ccm Alkohol gelöstem fr. Semikarbazid eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler schwach erwärmt; allmählig scheidet sich ein weisser kristallinischer Niederschlag aus, der beim Abkühlen des Kolbeninhalts sich merklich vergrössert. Nachdem er abfiltriert wurde, sah man deutlich, dass er aus 2 verschiedenen Körpern bestand. Zur Trennung

[31]) Annal. 252, 109.

[32]) K. Loeffl, Dissertation, Basel.

wurde Wasser herangezogen, wobei sich der grösste Teil des Niederschlages löste. Der ungelöste pulverartige Teil war fast in allen Lösungsmitteln unlöslich und schmolz unter Zersetzung bei 245—246°.

Es ist, wie im theoretischen Teil ausführlich auseinandergesetzt wurde, aus Semibarkazid entstandenes Hydrazodicarbonamid,

$$NH_2\,CO.NH.NH\,CO.NH_2.$$

Der in Wasser lösliche Körper kristallisierte, nach teilweisem Abdampfen des Wassers, in schönen weissen Nadeln aus, die im Exsikkator getrocknet, den Smp. 156° aufwiesen, und mit Semikarbazidchlorhydrat identisch waren.

Ein Versuch mit Benzaldehyd bestätigte es. Beim Zusammenbringen mit dem letzteren erhielt ich sofort einen gelblichen Körper vom Smp. 214°, den das Benzalsemikarbazon hat.

$$C_6H_5\text{-}COH + NH_2NH.CO.NH_2 = C_6H_5CH.N.NH.CO.NH_2 + H_2O$$

Das Filtrat wurde zur Hälfte eingeengt; nach einiger Zeit kristallisierte in glänzenden Nadeln ein Körper aus, der abgesaugt, zur Reinigung mittelst Alkohol umkristallisiert, den Smp. 72—73° zeigte. Er hatte einen starken Kümmelgeruch; mit Carvoxim aus Carvon gemischt, gab er den gleichen Schmelzpunkt; es war somit Carvoxim,

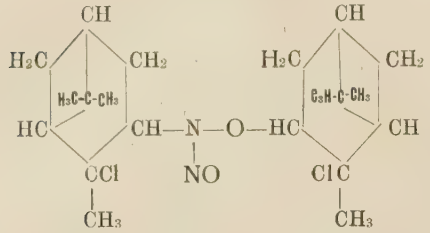
$$C_{10}H_{15}NO.$$

Die Mutterlauge vom Carvoxim wurde mit Wasser versetzt; es schied sich ein gelbes Oel aus, das in Aether aufgenommen wurde, dann über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers blieb äusserst wenig Oel im Kolben; welches im Vacuum unter 13 mm bei 150—152° überging. Wegen der minimalen Mengen wurde das Oel weiter nicht untersucht.

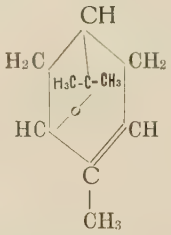
Die Arbeitsbedingungen wurden verschiedentlich geändert; so wurde am Anfang statt einer Stunde mehrere Stunden erhitzt; der Unterschied ist der, dass man mehr Hydrazodicarbonamid erhält. Es wurde auch der Versuch gemacht, von Anfang an das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf zu behandeln; im Destilate findet man das Carvoxim, und das, bei 150—152° im Vacuum übergehende Oel, im Rückstande wieder das Semikarbazidchlorhydrat und viel Hydrazodicarbonamid.

Darstellung des Pinenbisnitrosochlorides.

$(C_{10}H_{16}NOCl)_2$.



Anfangs wurde dieses nach der Vorschrift von Wallach[33]) dargestellt. 100 gr Pinen wurden mit ebenso viel Eisessig und Aethylnitrit zusammengebracht, gut gekühlt und dazu langsam 35 gr konz. Salzsäure hinzugetan. Das weisse Nadeln bildende Pinennitrosochlorid wurde zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Als Nebenprodukt erhielt ich in reichlicher Menge ein Oxydationsprodukt des Pinens, das ungesättigte Oxyd-Pinol $C_{10}H_{16}O$.



Als ich aber zur Darstellung des Pinennitrosochlorids nach der oben beim Limonennitrosochlorid angegebenen Methode übergegangen bin, die viel bequemer ist als die erstere, habe ich bei sehr starker Kühlung des Gemisches Pinen, Eisessig, abs. Aether (die Gewichtsverhältnisse sind wie bei der Limonennitrosochloriddarstellung genommen) fast gar kein Pinol erhalten. Auch die Reinigung ist einfacher; statt Auflösung in Chloroform und Ausfällen mit Methylalkohol — wird das dicke weisse Nitrosochlorid rasch auf eine Nutsche gebracht, stark abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen. Das Produkt ist analysenrein und schmilzt bei 105°. Das verwendete Pinen war optisch ziemlich schwach

[33]) Ann. d. Ch. 253, 251.

aktiv, wenn das Material optisch stärker aktiv ist, ist die Ausbeute, die im angeführten Falle bis 40—45% steigt, kleiner. Tilden[34]) gibt eine äusserst plausible Erklärung dieser Tatsache, fussend auf der Feststellung der optischen Inaktivität des Pinenbisnitrosochlorids[35]). Der Entdecker des Nitrosochlorids meint, dass an der Reaktion immer gleiche Mengen von *d* und *l* Pinen beteiligt sind, dass also die Ausbeute dann am grössten sein wird, wenn das ursprüngliche Pinen inaktiv, oder aus gleichen Teilen *d und l* entstanden ist. Ueberwiegt eine bestimmte Drehungswirkung, so bildet sich auch das Nitrosochlorid des aktiven Pinens, das aber unstabil ist und bei seiner Neigung in die stabile unaktive Form überzugehen, sich zur Hälfte unter Umkehrung seiner Drehungsrichtung invertiert, wobei so viel Wärme frei wird, dass ein Teil des sich bildenden Nitrosochlorids im Entstehen wieder zersetzt wird. Deswegen, schliesst Tilden, nimmt mit steigender Aktivität des Pinens infolge vermehrter Inversion die Wärmebildung zu und die Ausbeute an Nitrosochlorid geht stetig zurück.

Pinenbisnitrosochlorid und freies Semikarbazid.

25 gr Pinennitrosochlorid werden mit 15 gr fr. Semikarbazid, das in 80 ccm. abs. Alkohol aufgelöst ist, in 300 ccm abs. Alkohol getan, und etwa eine Stunde lang erhitzt. Zuerst löst sich alles, dann fängt an sich ein weisser kristallinischer Niederschlag abzuscheiden, der sich über Nacht vergrössert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen; er bildet schöne weisse Nadeln, in denen Spuren sandiger Substanz verstreut sind. In Wasser ist der grösste Teil löslich, schmilzt bei 156°, gibt mit Benzaldehyd einen Niederschlag vom Smp. 214°. Es ist also Semikarbazidchlorhydrat.

$$NH_2HN.CO.NH_2HCl$$

Die sandige Beimengung ist durch die Unlöslichkeit in fast allen gebräuchlichsten Lösungsmitteln und den Smp. 245—246°, unter Zersetzung, als Hydrazodicarbonamid bestimmt worden. — Nachdem ein Teil des Alkohols aus dem Filtrat abgedampft wurde, schied sich wieder Semikarbazidchlorhydrat und Hydrazodikarbonamid ab. Nun wurde das Filtrat einer Wasserdampf-

[34]) Chem. Society 85, 759 (1904)
[35]) A. v. Baeyer, B. B. 28, 648.

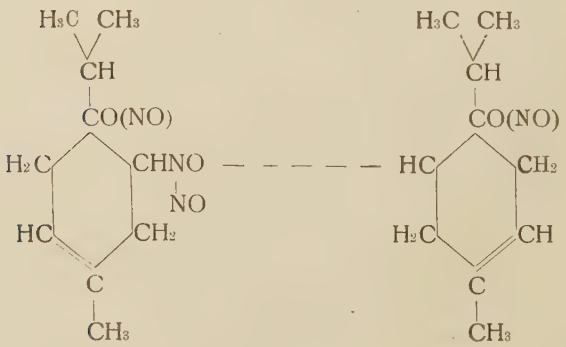
destillation unterworfen. Bald am Anfang der Destillation spürt man die physiologische Wirkung des sich bildenden Körpers: ein äusserst schmerzhafter Druck im ganzen Kopf, Schwindligwerden und dann tagelang andauernde Kopfschmerzen. Es war auf Stickstoffwasserstoffsäure zu schliessen; sie siedet ja bei +37° und ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Sie konnte im Destillate leicht durch die von Curtius & Darapsky angegebene Probe — Rotfärbung der Lösung des N_3H mit Ferriammonsulfat (äusserst empfindlich!), wie auch durch die schwache Verpuffung ihres Na-salzes, das durch Verdampfung der mit NaOH alkalisch gemachten Lösung entstand, festgestellt werden.

Nach tüchtigem Aussalzen wurde das Filtrat mit Aether durchgeschüttet, die aetherische Lösung über $MgSO_4$ getrocknet und rektifiziert. Es ging zuerst ein kleiner Teil bei 135—155° über, der stark nach N_3H roch, und die Hauptmenge zwischen 155—158°; das Oel war dem Geruche nach Pinen. Das daraus hergestellte Nitrosochlorid hatte den Schmelzp. 103—104°, also Pinennitrosochlorid.

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation konnte ausser gelöster N_3H auch Hydrazodikarbonamid nachgewiesen werden. Auch da wurden die Versuchsbedingungen immer wieder geändert, doch die Resultate waren die gleichen. Als es versucht wurde das Pinennitrosochlorid für sich zu lösen und dann mit dem gelösten Semikarbazid zusammenzubringen entstand eine tiefrote Lösung mit der man nichts anfangen konnte.

Darstellung des Terpinenbisnitrosits.

$(C_{10}H_{16}N_2O_3)2$



Aus dem, aus frisch destilliertem Terpentinoel und H_2SO_4 dargestelltem Terpinen gelang mir und laut privater Mitteilung des Herrn Prof. Rupe auch anderen Herren in unserem Laboratorium nicht nach der Wallach'schen[36]) Methode, in genügender Menge, Nitrosit zu erhalten. Nach mehreren Versuchen ist es gelungen, eine einigermassen befriedigende Verbesserung der Darstellungsmethode auszuarbeiten, die auf der Beobachtung beruht, dass die Sonnenstrahlen auf das Nitrosit zersetzend wirken. Deswegen wurde im Dunkeln gearbeitet; auch die anderen Operationen bei der Darstellung wichen von den Wallach'schen ab.

In eine Pulverflasche von 1 kg werden 100 gr Terpinen, das wie oben angegeben dargestellt wurde, 60 gr Eisessig und 100—125 ccm. Wasser getan und gut durchgemischt; in diese Mischung tropft man dann sehr langsam aus einem Tropftrichter 60 gr einer gesättigt. wässerigen $NaNO_2$ Lösung, wobei durch einen automatischen Rührer kräftig gerührt wird. Es scheidet sich gleich ein Terpinennitritniederschlag aus, der nach einigen Tagen Aufbewahrens im Dunkeln sich vergrössert. Aus Petrolaether umkristallisiert schmilzt er bei 154°.

Terpinennitrit und freies Semikarbazid.

20 gr Terpinennitrit in 50 ccm. abs. Alkohol gelöst, werden mit 12 gr in Alkohol gelöstem Semikarbazid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mässig gekocht; eine kleine Abscheidung eines pulverigen Niederschlages deutet auf die Bildung von Hydrazodikarbonamid. Die abgekühlte Flüssigkeit wird vom abgeschiedenen Hydrazodikarbonamid abfiltriert und zur Hälfte abgedampft. In der Kälte kristallisiert in prächtigen weissen Täfelchen ein Körper aus, der aus Methylalkohol sich gut umkristallisieren lässt. Smp. 219—220°. In Alkalien ist er unlöslich, dagegen leicht löslich in verd. Salz- und Schwefelsäure, was seine Basizität verrät.

Analysenresultate:

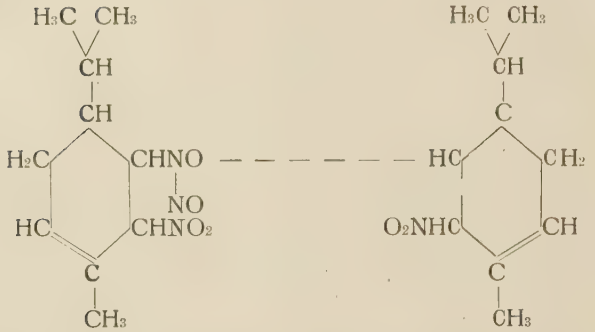
0,2119 gr Substanz gaben 0,4281 gr CO_2 und 0,1567 gr H_2O
0,2146 gr Substanz gaben 45,3 ccm. N (21°, 744 mm)

[36]) Ann. d. Chem. 239, 35.

Berechnet für $C_{11}H_{20}N_4O_2$	Gefunden.
C—55,00 %	C—55,09 %
H— 8,33 %	H— 8,27 %
N—23,42 %	N—23,60 %

Darstellung des Phellandrenbisnitrosits.

$(C_{10}H_{16}N_2O_3)$ 2



Das Phellandrenbisnitrosit ist durch Anlagerung von N_2O_3 leicht zu erhalten[37]), dagegen ist seine Reinigung wegen der leichten Zersetzlichkeit äusserst schwierig. 50 gr Phellandren werden mit der dreifachen Menge Ligroin verdünnt und über 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (I. Teil konz. H_2SO_4+2 Teile H_2O), die in einem ½ kg Kaliglas in guter Kältemischung gekühlt werden, geschichtet, zu diesem werden nun ganz langsam aus einem Tropftrichter bei fortwährendem Rühren 120 gr 45 % wässeriger Lösung von $NaNO_2$ hinzugetröpfelt. Die Temperatur darf dabei nicht über 40° steigen. Diese Operation dauert ungefähr eine Stunde. Das ausgeschiedene Nitrit wird auf einem Coliertuch gesammelt und mit viel Eiswasser gewaschen, durchgeknetet und zwischen Filtrierpapier abgepresst. Bei der grossen Zersetzlichkeit des rohen Phellandrennitrits schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es notwendig, um grosse Verluste zu vermeiden, das Rohprodukt rasch zu reinigen. Dies geschieht dadurch, dass man das gut abgepresste Nitrosit in möglichst wenig Chloroform unter schwachem Erwärmen löst, nach Zusatz von etwas Alkohol und Aether die klare Flüssigkeit in eine Kristallisationschale gibt und 3 -4 Stunden im Eisschranke aufbewahrt.

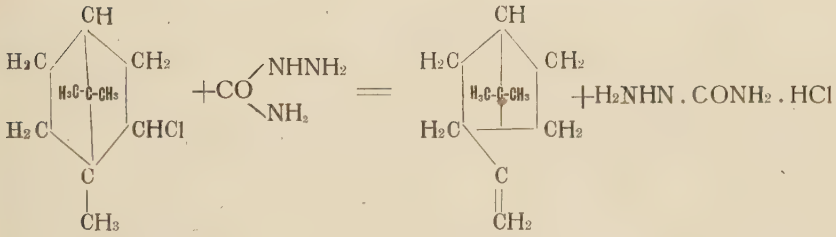
[37]) Wallach. Ann. d. Ch. 246, 232, 287, 372.

Die voluminöse Masse kann mit Aether gewaschen werden. Die schneeweissen wolligen Kristalle sind haltbar und schmelzen bei 105°.

Phellandrenbisnitrosit (Phellandrennitrit) und freies Semikarbazid.

15 gr Phellandrenbisnitrosit in wenig Alkohol gelöst, werden mit 10 gr auch in Alhohol gelöstem fr. Semikarbazid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; eine kleine Gasentwicklung ist am Anfang zu bemerken, dann färbt sich die Lösung dunkelbraun und nach dem Einengen entsteht eine syrupöse Masse, die nicht analysenrein zu erhalten ist, ist aber möglicher Weise identisch mit dem aus Phellandrenbisnitrosit und Ammoniak erhaltenen Nitrophellandren.[38])

Pinenhydrochlorid und freies Semikarbazid.



Pinenhydrochlorid Camphen

Ein Molekulargewicht Pinenhydrochlorid wird mit etwas mehr als dem Molekulargewicht Semikarbazid, beides in Alkohollösung, einige Stunden lang erhitzt; beim Abkühlen scheiden sich weisse Nadeln ab, die abfiltriert und getrocknet als Semikarbazidchlorhydrat neben seinem Begleitprodukt — Hydrazodikarbonamid — bestimmt wird. Das Filtrat unterwirft man einer Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird ausgesalzen, in Aether aufgenommen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nachdem der Aether vertrieben ist, geht konstant ein nach Campher riechender Körper bei 158° über, der dann z. Teil erstarrt und bei 50—51° wieder schmilzt; es ist also Camphen. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig.

[38]) Siehe theoretischen Teil.

II.

Cyclische Nitrosochloride

und

Salpetrigsaures Silber.

A. Theoretischer Teil.

Victor Meyer gebührt der Verdienst das salpetrigsaure Silber beim Studium der Nitroverbindungen der Fettreihe in den 80. Jahren des vorigen Jahrhunderts, in die Praxis des Organikers eingeführt zu haben.

Man wusste schon damals wie leicht es ist, — im Gegensatz zu den aliphatischen Verbindungen, — die NO_2 Gruppe in das Molekül einer aromatischen Verbindung einzuführen. Die Bemühungen namhafter Forscher, Verbindungen der Fettreihe auch direkt zu nitrieren, führten mit kleinen Ausnahmen zu keinem Ziele. Die wenigen aliphatischen Nitroverbindungen, die dargestellt wurden, konnten, wegen der Unmöglichkeit für die Untersuchung genügende Mengen Substanz zu bereiten, nicht genauer untersucht werden.

Die Arbeiten von *Konowalow*[1]) über die direkte Nitrierung aliphatischer Verbindung wurden erst viel später veröffentlicht.

V. Meyer suchte auch eine brauchbare Methode zur Darstellung nitrierter aliphatischer Verbindungen zu finden.

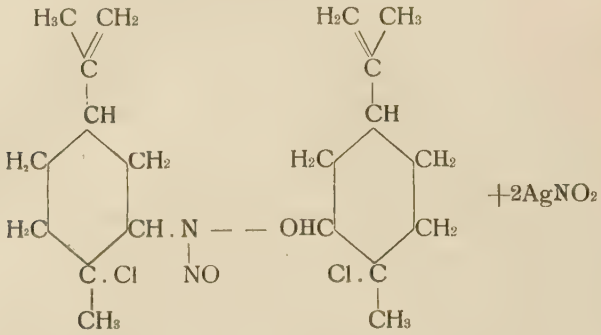
Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es ihm ein Verfahren auszuarbeiten, das bis jetzt wohl am meisten Anwendung findet. Es basiert auf der doppelten Umsetzung der Halogenalkyle mit salpetrigsaurem Silber. Er selbst hat auf diese Weise eine grosse Anzahl Nitroverbindungen der Fettreihe dargestellt. Nun war es sehr interessant, Versuche mit den cyclischen Nitrosochloriden anzustellen und zu sehen, ob es hier nicht möglich wäre, bei gleichzeitiger Abscheidung von AgCl, das Cl durch die NO_2 Gruppe zu ersetzen.

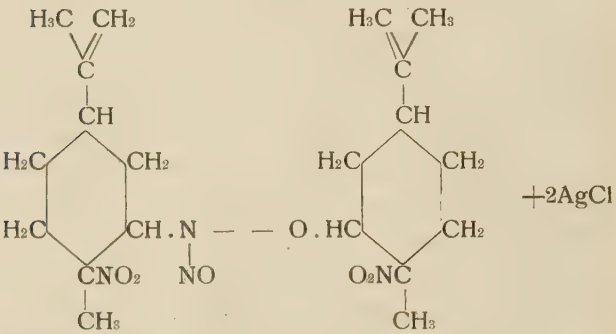
Als Untersuchungskörper wurden Limonennitrosochlorid, Dipentennitrosoclorid, Pinennitrosochlorid und Terpineolnitrosochlorid in Anspruch genommen.

---

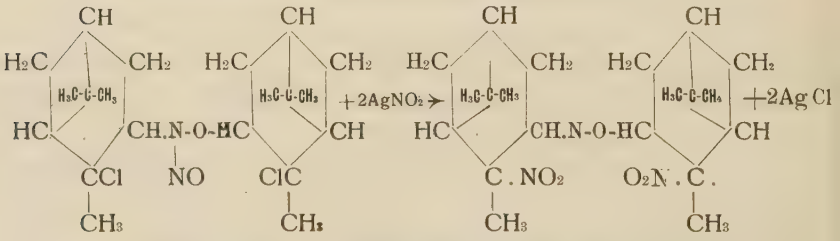
[1]) B. 26,880. Einwirkung von heisser verdünnter Salpetersäure unter Druck auf Paraffine.

Es würde dann z. B. an Stelle von Limonennitrosochlorid folgende Verbindung entstehen:





Pinennitrosochlorid würde folgendes geben:



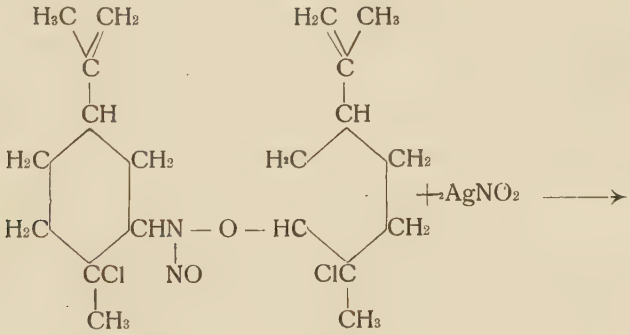
Und in der Tat, — wenn man bei bestimmten Bedingungen in Alkohol suspendiertes, frisch hergestelltes Silbernitrit mit einer alkoholischen Lösung eines der erwähnten Nitrosochloride zusammenbringt, entsteht ein käsiger Niederschlag von Silberchlorid, der gleich violett und schliesslich schwarz wird.

Versetzt man das Filtrat mit verdünnter Salzsäure, so erhält man wieder einen Chlorsilberniederschlag.

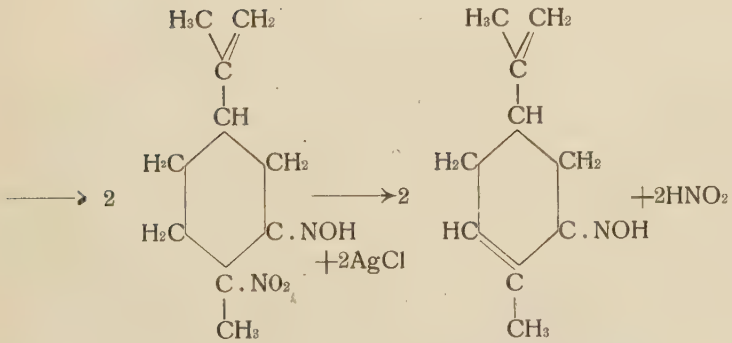
Nach entsprechender Behandlung der Filtrate und deren

Vereinigung gewinnt man aus dem Limonennitrosochlorid ein stark nach Kümmel riechendes Oel, das allmählig auskristallisiert und den Smp. 72° aufweist, es ist nichts anderes, als Carvoxim.

Der Vorgang der Reaktion ist folgendermassen zu erklären; wie wir beim Arbeiten mit Alkalien oder auch mit Semikarbazid ein intermediär geschlortes Oxim erhalten (siehe vorige Abhandlung!), so entsteht bei der Silbernitrit Einwirkung intermediär ein nitriertes Oxim, das dann wieder salpetrige Säure abspaltet und ein Oxim, — das Carvoxim liefert. Das Cl des Limonennitrosochlorids wird somit zuerst durch NO_2 ersetzt, gleichzeitig geht die Verbindung in die molekulare Form über und spaltet HNO_2 ab.



Limonennitrosochlorid

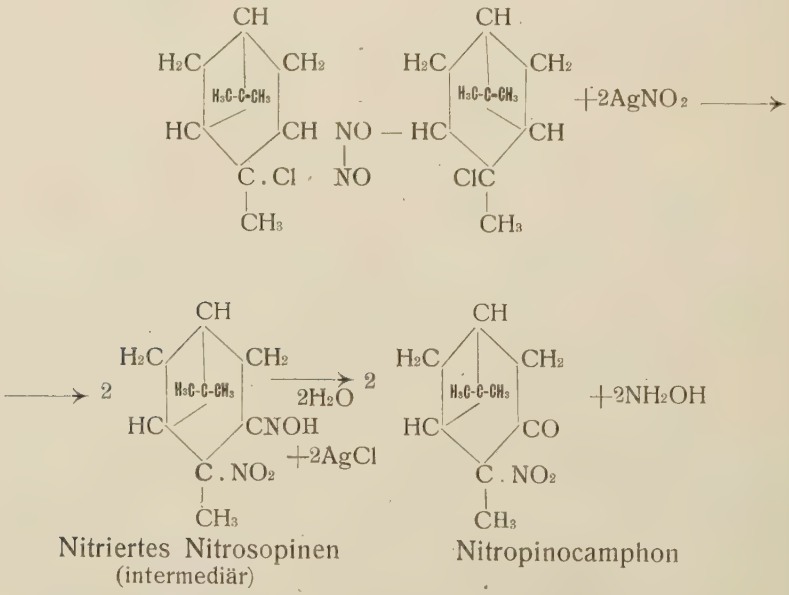


Nitriertes Oxim Carvoxim

Das gleiche ist vom Dipentennitrosochlorid zu berichten, was ganz natürlich ist. Dipenten ist ja die racemische (inaktive)

Form des Limonens, also $r+l$ Limonen. Die aktive Modifikation geht leicht unter dem Einfluss verschiedener Agentien in die racemische über. Ganz anders dagegen reagiert das Pinennitrosochlorid mit Silbernitrit.

Wie auch in der ersten Abhandlung, nimmt hier das Pinennitrosochlorid zwischen den angeführten cyclischen Nitrosochloriden eine Sonderstellung ein. Lässt man auf Pinennitrosochlorid in der oben, beim Limonnitrosochlorid, angegebenen Weise Silbernitrit einwirken, so scheidet sich auch ziemlich rasch Chlorsilber ab, daneben entsteht in kleiner Menge ein weisser kristallinischer Körper vom Smp. 184°. Die Analyse stimmte auf das Nitropinocamphon $C_{10}H_{15}O_3N$ Die Reaktion ist auf folgende Art zu erklären: das salpetrige Silber verwandelt zuerst das bimolekulare Pinennitrosochlorid, unter gleichzeitigem Vertausch seiner Chloratome gegen die NO_2 Gruppen, in das monomolekulare; es entsteht das intermediäre Nitrosopinennitrosit, das analog der Bildung des Carvons aus Carvoxim, sofort Hydroxylamin abspaltet und ein nitriertes Pinocamphon bildet.

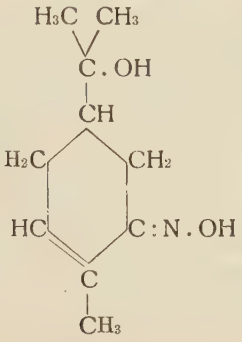


Nitriertes Nitrosopinen (intermediär) Nitropinocamphon

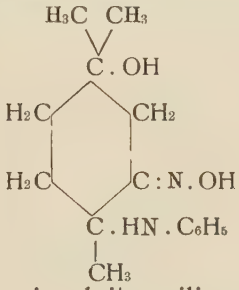
Leider sind die Ausbeuten bei der Darstellung des neuen Körpers derart, dass sie mir die weitere Erforschung desselben verunmöglichten.

Terpineolbisnitrosochlorid verhält sich Alkalien gegenüber wie Limonen- und Dipentennitrosochlorid. Mit Fett und aromatischen Basen reagiert es genau so wie die genannten Nitrosochloride.

Behandelt man das Terpineolbisnitrosochlorid nach Wallach[2]) mit Natriummethylat, so entsteht Oxydihydrocarvoxim



Mit Anilin zusammengebracht, bildet sich aus Terpineolnitrosochlorid



Terpineolnitroanilin

Nun erwartete ich die Analogie auch in der Reaktion mit Silbernitrit zu finden. Es sollte dann auch das oben erwähnte Oxydihydrocarvoxim entstehen, das Cusmano[3]) durch Erwärmen von Pinenisonitraminoxim dargestellt hat. Es wurden viele Versuche mit Terpineolbisnitrosochlorid und salpetrigsaurem Silber angestellt, aber alle resultatlos. In sehr kleiner Ausbeute entstand ein Oel, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Nach mehrmonatlichem Stehen im evacuirten Exsiccator entstanden an den Rändern der Kristallisationsschale nadelförmige Kriställchen, die bald wieder verschwanden.

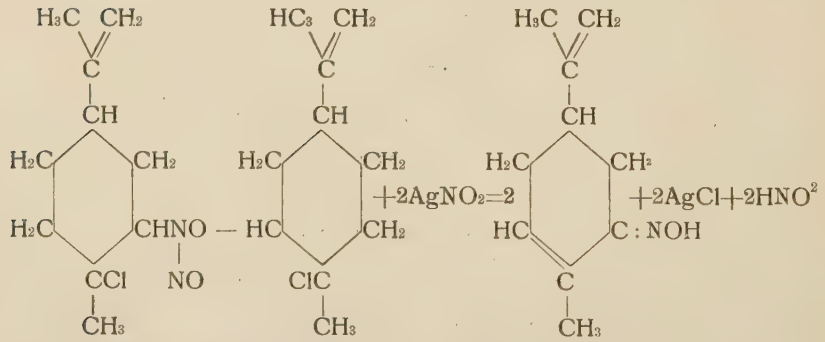
[2]) Ber. 28, 1774; Ann. d. Ch. 291, 347.
[3]) Chem. Zentralbl. 1910, II, 388.

B. SPEZIELLER TEIL.

Darstellung des Silbernitrits.

Ein Mol Silbernitrat wird in wenig warmen Wasser aufgelöst und zu einem Mol ebenso in nicht viel warmen Wasser aufgelöstem Natriumnitrit warm, womöglich im zerstreutem Lichte, zugetan. Man lässt es einige Stunden im Dunkeln stehen, dann saugt man den grünlichen Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwas Wasser nach, und trocknet im Exsiccator. Am besten ist es, wenn man das Silbernitrit im Dunkeln aufbewahrt.

Limonenbisnitrosochlorid und Silbernitrit.

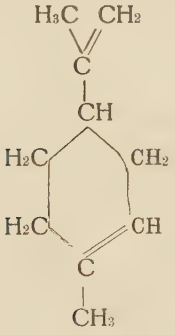


20 gr Limonennitrosochlorid, das nach der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Methode dargestellt wird, werden in 200 ccm. Alkohol aufgelöst und mit 16 gr fein zerriebenen, in Alkohol aufgeschwemmtem Silbernitrit langsam unter Schütteln versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Sehr bald bemerkt man eine lebhafte Reaktion, wobei sich käsiges Silberchlorid reichlich abscheidet. Nach einigem Kochen lässt man das Reaktionsgemisch erkalten, saugt den Niederschlag ab, schüttelt ihn einige Male mit Alkohol durch, saugt ihn noch einmal ab, und

stellt ihn auf die Seite. Im Filtrate ist Ag enthalten, das durch Zutröpfeln von verdünnter HCl und nochmalige Filtration beseitigt wird. Das Silbergehalt der Lösung ist zweifellos darauf zurückzuführen, dass das sich bildende Carvoxim ein Silbersalz liefert. Dieses Oxim hat amphoteren Charakter, schwach basischen und schwach saueren, gibt z. B. Alkalisalze.

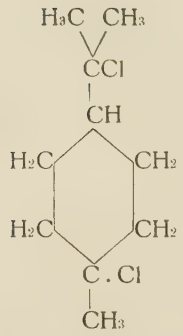
Nach dem Einengen der Lösung scheidet sich ein nach Kümmel riechendes Oel ab, welches erstarrt. Auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkristallisiert, entstehen weisse glänzende Kristalle vom Smp. 72°. Es ist also Carvoxim.

Darstellung des Dipentens.



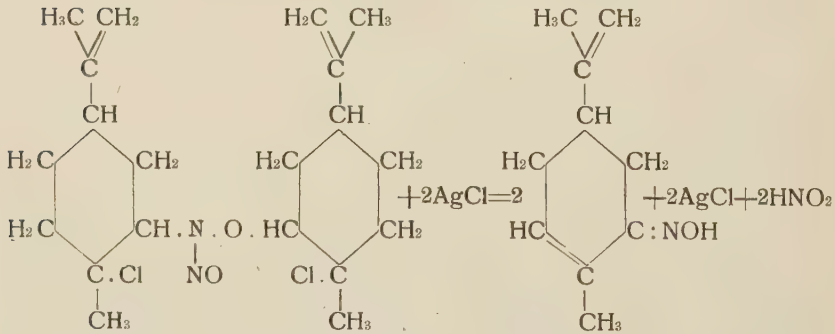
Zuerst wird Dipentendichlorhydrat aus Limonen dargestellt, das dann in Dipenten verwandelt wird. Man nimmt einen Teil Limonen, verdünnt es mit einem halben Teil Eisessig und leitet über die Flüssigkeit Chlorwasserstoffgas ein; es muss öfters bei dieser Operation geschüttelt werden. Sobald die ganze Masse erstarrt, bringt man sie in Wasser und reinigt das abgesaugte und abgepresste Produkt durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit H_2O,

Auf diese Weise entsteht das bei 50° schmelzende Dipentendichlorhydrat.



Aus diesem wurde das reine Dipenten nach Wallach[4]) auf folgende Weise gewonnen. Ein Gewichtteil Dipentendichlorhydrat wird mit einem Gewichtteil wasserfreien Natriumacetat und zwei Gewichtteilen Eisessig am aufsteigendem Kühler gekocht und nachher mit Wasserdampf übergetrieben. Das überdestillierte Oel hebt man ab, und kocht mit Kalilauge, dann wird es nochmals mit Wasserdampf behandelt, in Aether aufgenommen und rektifiziert. Es siedete bei 182°.

Dipentenbisnitrosochlorid und Silbernitrit.



Iso-Nitrosodipenten
(Dipenten Carvoxim)

Das Dipentenbisnitrosochlorid stellte ich wie die anderen Nitrosochloride dar durch Einleiten von NOCl-gas in das Dipenten. Die Versuche mit $AgNO_2$ wurden genau so angestellt wie beim Limonenbisnitrosochlorid, die Resultate waren die gleichen, nur dass dabei das inaktive Carvoxim vom Smp. 93° entstand.

[4]) Ann. d. Ch. 239,3

Pinenbisnitrosochlorid und Silbernitrit.

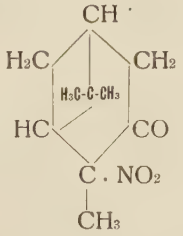
Zu 25 Pinenbisnitrsochlorid in 250 ccm. Alkohol aufgelöst, fügt man 20 gr in Alkohol suspendiertes Silbernitrit unter beständigem Rühren hinzu. Sobald das Gemisch in Wasser von 80—85° eingetaucht wird, bemerkt man, dass das in Alkohol schwer lösliche Nitrit sich auflöst und ein grauer, käsiger Niederschlag sich abscheidet. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des Niederschlages, wird das Filtrat, das ein Silbersalz enthält, mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt und vom Chlorsilber getrennt. Die Lösung wird mit Wasser und dann mit Kochsalz versetzt, ausgeaethert und an die Luft gestellt. Allmählig scheiden sich lange weisse Nadeln aus, die in viel oeliger Substanz eingebettet sind. Auf Ton abgepresst und einige Male umkristallisiert, schmelzen sie unter Zersetzung bei 184°. Als gutes Kristallisationsmittel wurde ein Gemisch von zwei Teilen Benzin und einem Teil Benzol gefunden. In Aether, Alkohol, Benzin, Benzol, wie auch Alkalien ist der Körper löslich.

Analysenresultate:

0,1375 gr Substanz gaben 0,3095 gr CO_2 und 0,0973 gr H_2O
0,2336 gr „ „ 13,6 ccm. N (27°,742 mm.)

Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_3$	Gefunden
C — 61,54%	C — 61,39
H — 7,68 „	H — 7,92
N — 6,14 „	N — 6,23.

Ich nehme für die neue Substanz vorläufig die folgende Formel an:



Ergebnis der Untersuchung.

1. $AgNO_2$ + Limonennitrosochlorid — Entstehungsprod.: Carvoxim
2. $AgNO_2$ + Dipentennitrosochlorid — Entstehungsprod.: Carvoxim
3. $AgNO_2$ + Pinennitrosochlorid — Entstehungsprodukt.: ein neuer Körper, als Nitropinocamphon bezeichnet.
4. $AgNO_2$ + Terpineolnitrosochlorid — Entstehungsprodukt: harzige Masse.

III.

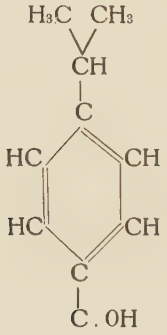
Untersuchung

eines aus

Süd-Amerika stammenden, aetherischen Oels.

(Oel aus „Bois de casse“)

Die Firma E. Sachse & Cie., Leipzig hat an die organische Abteilung des hiesigen chemischen Universitätslaboratoriums zu Handen des Herrn Prof. *Rupe*, ein sehr stark, nicht unangenehm riechendes Oel geschickt, das untersucht werden sollte. Sie gab an, laut den Versuchen, die mit diesem Oele im Fabriklaboratorium angestellt wurden – ist, als Hauptbestandteil, das Cuminaldehyd anzunehmen.



Auf Veranlassung von Herrn Prof. *H. Rupe*, habe ich die genaue Untersuchung des Oels übernommen.

Ich konnte leider weder über die Stammpflanze, noch über den eigentlichen Produktionsort etwas Bestimmtes erfahren. Das Oel war aus einem Holze mit Wasserdampf destilliert worden, das der Firma unter dem Namen „Bois de casse“ angeboten war. Es ist gelblich gefärbt, riecht stark nach Zimmtöl, ist ziemlich dünnflüssig und in Alkohol leicht löslich.

Die physikalischen Konstanten des rohen Produktes sind:

d_{20} — 0,9554
$d\frac{4}{20}$ — 0,9536
$\alpha_{D_{20}}$ — +94,48°
$[\alpha]_D^{20}$ — +98,88°

Die Siedetemperatur ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

Oelbad	mm	Temp.	Besondere Bemerkungen
93	13	59	ziemlich viel
„	„	62	„ „
95	„	68	
103	„	73	
104	12	83	
116	„	92	
122	„	100	reichlich
130	„	106	„
137	„	110	„
138	„	116	sehr wenig
145	„	125	„ „
			Harziger Rest im Destillierkolben

Ein Vorversuch mit Natriumbisulfit ergab einen bedeutenden Niederschlag einer Bisulfitdoppelverbindung.

Es wurde nun eine grössere Portion Oel mit dem doppeltem Gewichte frisch dargestellten Natriumbisulfites unter Hinzufügen von Alkohol (10 % des Oelgewichts) mehrere Stunden lang auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Der ganze Inhalt des Gefässes erstarrt zu einer dicken Masse, die sofort vermittelst einer Nutsche abgesaugt wurde. Nachdem der Niederschlag einige Male mit Aether nachgewaschen war, wurde er in Aether suspendiert und mehrere Stunden stehen gelassen. Er wurde dann wieder abgesaugt, und in Aether suspendiert; die Operation ist, da die Bisulfitverbindung nicht leicht vom Oel zu befreien ist, drei Mal wiederholt worden.

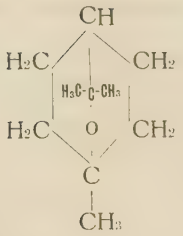
Das Filtrat und die Waschaether des Bisulfitanlagerungsproduktes wurden vereinigt; das in Aether übergegangene Oel wurde von der nicht in Reaktion getretenen Natriumbisulfitlösung getrennt, durch Schütteln mit Soda neutralisiert, über $MgSO_4$ getrocknet und destilliert.

Oelbad	mm	Temp.	Besondere Bemerkungen.
90	14	62	wenig
95	„	63	
98	„	64	Konstant ziemlich viel
95	„	66	„ „ „
95	„	67	
100	„	75	
109	„	78	sehr wenig
110	„	80	„ „
115	„	90	„ „
123	„	96	nicht viel konstant
125	„	100	„ „ „
128	„	103	
130	„	105	
130	„	108—110	wenig konstant
135—180	„	112—129	sehr wenig

Das aldehydfreie Oel verlor fast vollständig den ursprünglichen scharfen Geruch, ein Zeichen, dass dieser vom Aldehyd herrührte. Die ersten Fraktionen, die im Vacuum bis gegen 75° übergingen, wurden mehrere Male für sich destilliert. Ich erhielt ein farbloses, leicht bewegliches kampferähnlich riechendes Oel.

Oelbad	mm	temp.	Bemerkungen
80	12	58	In einer Kältemischung erstarrte es zu schönen weissen Nadeln, die bei Zimmertemperatur schmolzen.
84	„	59	
85	„	60	

Sowohl der Geruch, als auch die Siedetemperatur und Gefrierpunkt liessen auf Cineol, auch Eucalyptol genannt, schliessen.



$C_{10}H_{18}O$

Zwecks näherer Identifizierung wurde zuerst der Körper mit trockner Bromwasserstoffsäure in Reaktion gebracht. Es ist ja bekannt, dass Cineol in völlig trocknen Lösungsmitteln mit Brom, und hauptsächlich mit Bromwasserstoff, eine krystalline Verbindung gibt.

Cineolhydrobromid — $C_{10}H_{18}OH\,Br$.

Es liegt hier, nach Wallach und Brass[1]), A. v. Baeyer & Villiger[2]) eine Oxoniumverbindung vor, in welcher der Sauerstoff vierwertig auftritt. Die genannten Autoren nehmen an, dass der Sauerstoff ebenso zwei- als vierwertig (Oxoniumverbindungen) auftreten könne, analog dem Stickstoff, der im Ammoniak drei- und in den Ammoniumsalzen fünfwertig ist.

Es wurde nach der gebräuchlichen Methode[3]) 3 g des zu untersuchenden Oels mit 6 g trocknem Petrolaether verdünnt; in die durch eine Kältemischung abgekühlte Flüssigkeit wurde trocknes Bromwasserstoffgas langsam eingeleitet. Nach wenigen Minuten schieden sich weisse Kristallen ab, die immer wieder die Einleitungsröhre verstopften; so schnell als möglich wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Petrolaether (über Na getrocknet) nachgewaschen, auf Ton gestrichen und in einem Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 57°.

Ueber Nacht ist der grösste Teil der Substanz verdunstet, die Schwefelsäure färbte sich dadurch dunkelrot.

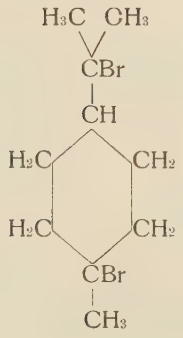
Eine Spur Wasser zersetzt die Verbindung in HBr. und Cineol, das sich durch den ursprünglichen Geruch erkennen lässt. Der aus reinem Cineol und Bromwasserstoff dargestellte Körper hat die ganz gleichen Eigenschaften.

[1]) An. d. Ch. 225, 291.
[2]) B. B. 34, 2679.
[3]) Wallach & Gildmeister, An. d. Ch. 246, 280.

Zur weiteren Bestimmung des Körpers als Cineol wurde das

Cis-Dipenten-Dihydrobromid

dargestellt.



5 gr des zu bestimmenden Oeles wurden mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt, sorgfältig mit Eis gekühlt und allmählich mit frischdargestellter Bromwasserstoff-Eisessiglösung versetzt; es schied sich bald ein weisser kristallinischer Körper aus, der den Smp. 39—40° aufwies. Diese Verbindung ist ziemlich unbeständig.

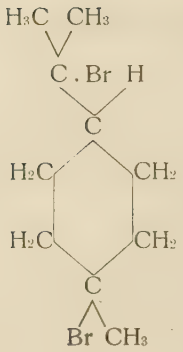
Dagegen lieferte das Oel bei der gleichen Behandlung — nur mit dem Unterschied, dass es nicht gekühlt wurde — eine viel beständigere Verbindung, von Smp. 64° die von A. v. Baeyer[4]) genannt wurde. Die beiden Dipenten-Dihydrobromide stimmen somit mit den aus Cineol dargestellten vollständig überein.

Trans-Dipenten-Dihydrobromid

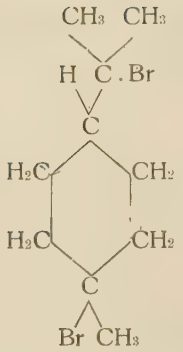
Beiläufig sei hier die Erklärung zum Auftreten dieser beiden Formen gegeben: sie besteht in der verschiedenen Orientierung der Br.-Atome zur Ebene des Ringes.

---

[4]) Ber. 26, 2863.



Cis-Form



Trans-Form

Durch all die Versuche ist die Substanz, die den grössten Teil des aldehydfreien Oels darstellt, als Cineol festgestellt.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens zeigte das Cineol eine Drehung von + 13,05°, während das reine Cineol inaktiv ist. Das Oel wurde in einen Erlenmeyer-Kolben mittelst Resorcin in die feste Cineol-Resorcin-Verbindung[5]) verwandelt; das mit Resorcin nicht reagierende oben schwimmende Oel, auf ein Uhrglas gegossen, roch deutlich nach Limonen.

Das Cineol enthielt also 10% Limonen, denn ein Versuch mit inaktivem reinem Cineol, dem 10% seines Gewichtes Limonen zugegeben wurde, drehte den polarisierten Lichtstrahl um + 12.75°.

Die folgenden aldehydfreien Fraktionen, die im Vacuum bis 110—112° destillierten, waren optisch aktiv $\alpha_D = + 60{,}44°$.

Mit $NaHSO_3$ 6 Stunden lang geschüttelt, reagierten sie wieder und gaben einen kleinen Niederschlag, ein Zeichen, dass das Oel bei der ersten Natriumbisulfitbehandlung nicht vollständig von den Aldehyden befreit worden war.

Das Filtrat wurde noch einmal im Vacuum destilliert; das Oel ging zwischen 85—98 über.

---

[5]) Schimmels Ber. 1907, II. 32.

Oelbad	mm	temp.	Bemerkungen.
105	16	85	wenig
110	15	89	
115	„	92	Tropfenweise
120	„	95	„
125	„	98	„

Mit Semikarbazid auf gewöhnliche Weise behandelt, bildete das Oel ein Semikarbazon, das nach mehrmaliger Reinigung durch Methylalkohol den Smp. von 214—215° hatte.

Es ist anzunehmen, dass das ein Semikarbazon eines Ketons ist. Wegen des unbedeutenden Prozentgehaltes im Oele, sowie der Knappheit des zugesandten Materials, wurde auf die nähere Untersuchung des Ketons verzichtet.

Nun wurde der Körper der sich an Natriumbisulfit anlagerte, in Behandlung genommen. Er machte 45—50 % des Rohmaterials aus. Während das gefundene Cineol und Limonen zu denjenigen Substanzen gehören, welche am allerverbreitesten in aetherischen Oelen vorkommen, schien das aus dem Natriumbisulfitdoppeltververbindung gewonnene Produkt, wie schon durch Vorversuche aus den physikalischen Konstanten zu schliessen war —, ein noch unbekannter Terpenaldehyd zu sein.

Die Zahl der in der Pflanze vorkommenden Aldehyde ist ja sehr beschränkt; ausser Benzaldehyd, der sehr häufig vorkommt, findet man noch Citronellal, Citral, Phellandral, Cuminaldehyd und noch einige unbedeutende.

Dass der Aldehyd kein Cuminaldehyd war, konnte leicht durch das Semikarbazon festgestellt werden. Das Semikarbazon des Cuminaldehyds schmilzt bei 202°, hingegen schmolz das Semikarbazon aus diesem Aldehyd bei 195—196°.

Die feste Masse der Natriumbisulfitadditionsverbindung wurde mit konzentrierter Sodalösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 2 Stunden lang gekocht; es schied sich auf der Oberfläche, eine nach Zimmtaldehyd riechende Oelschicht ab.

Das Oel wurde mit Wasserdampf übergetrieben, in Aether aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Oelbad	mm	temp.	Bemerkungen.
138	15	109°	
„	„	110°	
„	„	111°	Rückstand fest.

Wiederholung.

Oelbad	mm	temp.	Bemerkungen.
130	11	105°	hellgelber schuppiger Kolben-
„	„	106°	rückstand.

2te Wiederholung.

Oelbad	mm	temp.	Bemerkungen.
125	10	104	gelblicher Kolbenrückstand.

Die Substanz bildet ein äusserst lichtbrechendes, schwachgelbes Oel, von starker optischer Aktivität, (siehe physikalische Konstanten!). Der Luft ausgesetzt verändert es alsbald die Farbe in dunkel gelb, fast braun.

Die Analyse der reinen Verbindung ergab folgende Zahlen:

Analyse

0,1851 g Substanz gaben 0,5385 g CO_2 und 0,1630 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{14}O$	Gefunden
C — 80,00 %	C — 80,26 %
H — 9,32 %	H — 9,55 %

Um die Richtigkeit der Analyse und der Bruttoformel zu bestätigen, stellte ich auf die übliche Weise das Semikarbazon dieses Aldehydes dar.

5 g des Oeles wurden in etwas Alkohol gelöst und zu diesem eine konzentrierte wässerige Lösung von etwas mehr als der be-

rechneten Menge Semikarbazidchlorhydrat und festem Kaliumacetat hinzugegeben.

Hierauf wurde noch so lange langsam Alkohol zugetropft, bis klare Lösung eingetreten war. Bald schied sich ein weisser kristallinischer Körper aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Methylalkohol bildet er weisse, kristallinische Blättchen, die an der Luft sich gleich gelb färben. Smp. 195—196 °.

Beim Aufbewahren über Schwefelsäure im evacuierten Exsiccator wird die Aenderung der Farbe nicht vermieden.

Die H_2SO_4 des Exsiccators färbt sich gelb.

Analyse:

Substanz — 0,1984 g; — CO_2 = 0,4624 g; — H_2O = 0,1467 g
0,1177 g; — N—21 ccm (15°, 747 mm)

Berechnet für $C_{10}H_{14}N$—NH—CO—NH_2	gefunden
C — 63,57 %	C — 63,76 %
H — 8,18 %	H — 8,21 %
N — 20,46 %	N — 20,29 %

Somit ist die Berechtigung der vorhererwähnten Bruttoformel für den Aldehyd bewiesen.

Es könnte also allem Anschein nach ein hydriert-cyclischer Aldehyd mit zwei Aethylenbindungen vorliegen. Um dies festzustellen, bediente ich mich der in neuester Zeit immer mehr zur Konstitutionsbestimmungen ausgearbeiteten, spektrochemischen Methoden.

Zuerst wurden die allgemeinen physikalischen Eigenschaften bestimmt: Dichte, optische Aktivität, dann die Brechungsexponenten des Aldehyds für verschiedene Lichtarten und schliesslich die Molekularrefraktion und Dispersion.

Die Polarisation wurde in einem Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde (von Schmidt & Haensch, Berlin) ausgeführt und das spez. Gewicht sowohl des Oels selbst, wie auch der 10% Benzollösung — mit Hilfe des Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer — in einem auf 20° gehaltenen Thermostaten ermittelt.

Für die Bestimmung der Brechungsexponenten wurde das grosse Pulfrichsche Refraktometer (Neukonstruktion) benützt.

Hauptkonstanten.

d_{20} — 0,9660
$d\frac{20}{4}$ — 0,9642

10% Benzollösung
d_{20} — 0,8843
$d\frac{20}{4}$ — 0,8827

a_D = + 138°
$[a]_D^{20}$ = + 142,5°

10% Benzollösung
a_D = + 13,25°
$[a]_D^{20}$ = + 149,9°

Brechungsexponenten, t° — 20°.

C. Hα — 36°,35'	Trommel	0°12,73'	nα — 1,50320
D. — 36°,49'		0°26,90'	n_D — 1,50719
F. Hβ — 37°,18'		0°57,35'	nβ — 1,51787
G. Hγ — 37°,42'		1°20,04'	nγ — 1,52703

Molekularrefraktion.

Nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$

Unter Anrechnung von zwei Aethylidenbindungen

Aus dem Brechungsexponenten zusammengestellt[6])	Aus den beobachteten Daten berechnet[6])
$C_{10}H_{14}OF_2$	
Mα 45,98	44,93
M_D 46,29	45,26
Mβ 47,11	45,88
Mγ 47,81	46,42

Molekulardispension.

Hβ — Hα = 0,23
Hγ — Hα = 0,38

[6]) Refraktometrisches Hilfsbuch v. Prof. Dr. W. A. Roth und Dr. F. Eisenlohr, Leipzig, 1911.

Tabelle der Refraktionen.

	M_a	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - a$	$M_\gamma - a$
Berechnet	44,93	45,26	45,88	46,42		
Gefunden	45,98	46,29	47,11	47,81		
E	1,05	1,03	1,23	1,39		
Σ E	0,7	0,686	0,82	0,926	25,55%	25,37%

Durch die spektrochemischen Messungen ist also die Annahme der doppelten Aethylenbindungen im untersuchten Körper bestätigt worden. Die ziemlich starken Exaltationen, die auf eine bedeutende optische Anomalie schliessen lassen, beweisen, dass hier eine Konjugation zweier doppelten Bindungen vorliegt. Aus der später gegebenen Konstitutionsformel, ist diese Konjugation deutlich zu sehen.

In den letzten Jahren haben Semmler & Zaar[7]) zwei Oele untersucht, die allem Anschein nach den gleichen Aldehyd enthielten: das aus der japanischen Gemüse und Gewürz liefernder Pflanze Perilla Nankinensii gewonnene Oel und das Oel aus dem sogenannten „faux Camphrier" — falschen Campherholz.

Leider haben die erwähnten Forscher die isolierten Aldehyde auf ihre physikalischen Eigenschaften nicht genau untersucht, so dass ein strikter Vergleich nicht durchgeführt werden konnte, allein auch die folgenden Angaben genügten schon, um mit Sicherheit auf die Identität der Aldehyde zu schliessen.

Die von den Autoren gefundenen Konstanten sind:

	f. d. Perillaaldehyd	f. d. faux Camfrier-Aldehyd
Sdp. (10mm)	104—105	99—104°
d_{18}	0,9617	0,965
$[a]_D$	—146°	+135,6°
n_D	1,50746	1,50803
Mol. Refr.	46,40	— —
Smp. d. Semik.	199°	198°
Smp. d. Oxims	101°	101°

[7]) Ber. 44, 460, 52.

Ich fand:

Sdp.	104° (10mm); 105—106 (11mm)
d_{20}	0,966; d_4^{20} — 0,9642
$[\alpha]_D$	+142,5°
n_D	1,50719
Mol. Refr.	46,29
Smp. d. Semikarb.	196°
Smp. d. Oxims	101°

Bei den mehrmaligen Destillationen des von mir untersuchten Aldehyds im Vacuum mit feiner Kapillare erhielt ich im Destillierkolben immer wieder einen braunen Rückstand, der nach mehrmaligen Umkristallieren aus verd. Alkohol einen in Alkalien löslichen, weisse glänzende Schuppen bildenden Körper vom Smp. 130—132°.

Den gleichen Körper erhält man bei der Oxydation des Perillaadehyds und desjenigen des falschen Campherbaumes mit aufgeschlämmten Silberoxyd oder mit Hilfe Beckmann'scher Chromsäurelösung.

Ich versuchte einige Gramm des Aldehyds für mehrere Wochen an die Luft zu setzen, auch da bildete sich die erwähnte Säure.

Die Formel des Aldehyds ist aus seiner Umwandlung in das Limonen aufgestellt worden.[8])

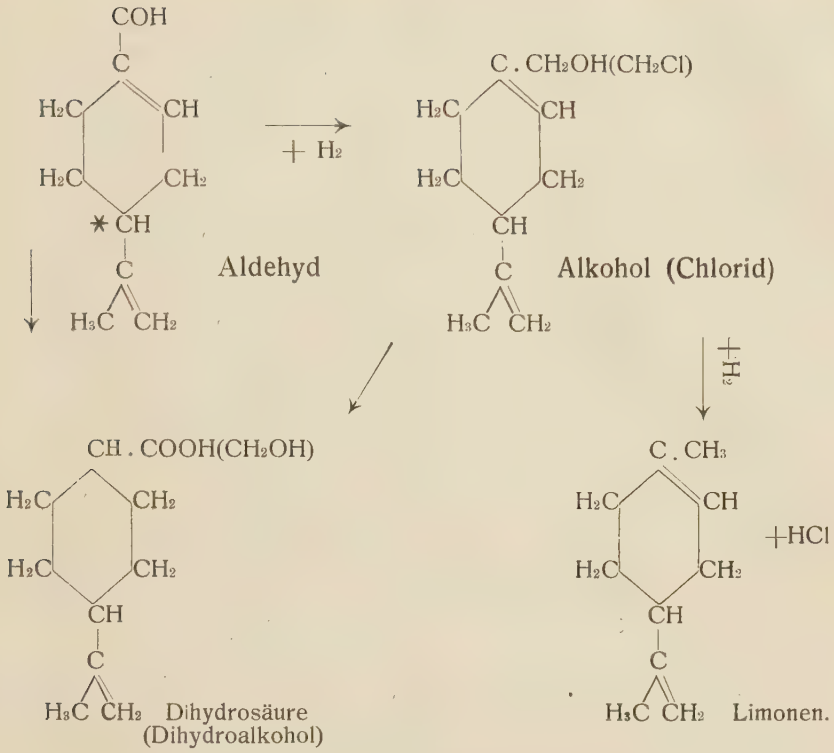
Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wurde der zugehörige Alkohol $C_{10}H_{16}O$ dargestellt.

Aus dem Chlorid des Alkohols entstand durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Limonen. Bei der Anwesenheit des Limonenskeletts ist eine reduzierbare doppelte Bindung der Aldehydgruppe benachbart, was durch die Reduktion der aus dem Aldehyd erhaltenen Säure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung zu Dihydrosäure $C_{10}H_{16}O_2$ bestätigt wird.

Der Beweis der Konstitution des Aldehyds als ein l-Methylal — 4 isopropenylhexen-I ist folgendermassen geführt.

---

[8]) Ber. 44,52 (1911)



Kondensationen des Aldehyds $C_{10}H_{14}O$

Einleitung.

Der Entdeckung, dass zwei Kohlenstoffverbindungen unter Wasseraustritt zu einem neuen Körper zusammentreten können, hat man die Auffindung einer Reihe der wichtigsten Substanzen zu verdanken.

Die meisten der Reaktionen, die man unter dem Namen Kondensationen zusammenfassen kann, bedürfen eines wasserentziehenden Mittels, als welche die verschiedensten Körper in den Schatz der Chemie eingeführt wurden; Zinkchlorid, Ammoniak, Natronlauge, Salzsäure, Kaliumbisulfit, Eisessig, Natriumacetat, Schwefelsäure, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentoxyd, Zinntetrachlorid, das von Claisen empfohlene Natriumaethylat u. a. m.

Die Feststellung der Kondensationsfähigkeit der Aldehyde unter einander, die *Wuertz* zu der Synthese des ß Oxybutyraldehyds oder Aldols und Crotonaldehyds unter Anwendung von

Salzsäure als Kondensationsmittel veranlasste, eröffnete den Chemikern ein neues Feld der Tätigkeit.

Bald darauf gelang die analoge Reaktion in der aromatischen Reihe, indem *Chiozza*[9]) Benzaldehyd und Acetaldehyd zu Zimmtaldehyd kondensierte.

A. v. Baeyer[10]) versuchte Aldehyde mit Ketonen zu kondensieren. Der Versuch Benzaldehyd mit Aceton zu kondensieren, gelang ihm nicht.

Dies erreichten durch ein etwas modifiziertes Verfahren *Claisen und Claparède.*

Als Kondensationsmittel wandten sie Salzsäure, Essigsäureanhydrid und sehr erfolgreich verdünnte Natronlauge;[11])

So stellten sie das Mono und Dibenzalaceton dar:

$$C_6H_5CHO + CH_3CO\,CH_3 = \begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ CH_3CO\,.\,CH \end{array} + H_2O$$

$$2C_6H_5CHO + CH_3CO\,CH_3 = \begin{array}{l} C_6H_5CH\,.\,CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5CH.\,CH \end{array} > CO + 2H_2O$$

Bald nachher gelangten Baeyer[12]) und seine Schüler, durch Anwendung sehr verdünnter Natronlauge als Kondensationsmittel, zu den aus den drei Nitrobenzaldehyden und Aceton entstehenden Oxyketonen,

$$C_6H_4 < \begin{array}{l} NO_2 \\ CHO \end{array} + CH_3CO\,CH_3 = C_6H_4 < \begin{array}{l} NO_2 \\ CH\ (OH) \\ | \\ CH_2—COCH_3 \end{array}$$

von denen das aus dem O. Nitrobenzaldehyd und Aceton erhaltene ß-o. Nitrophenylmilchsäureketon durch seine leichte Ueberführbarkeit in Indigo ein mehr als theoretisches Interesse wachgerufen hat.

Eine grosse technisch-wirtschaftliche Bedeutung der Kondensationsfähigkeit eines Aldehyds mit Aceton unter Anwendung verdünnter alkalischer Kondensationsmittel erlangte die Kondensation des Citrals mit Aceton.[13]) Es entsteht zuerst Pseudojonon,

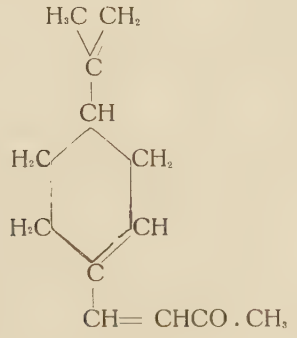
---

[9]) Annal. 97, 350.
[10]) Annal. Suppl. V.
[11]) Schmidt, Ber. 13, 2342; 14, 1459.
[12]) Ber. 15, 2857; 16, 1968 und 2205.
[13]) Tiemann & Krüger, B. 26, 2692.

das dann zu Jonon invertiert wird. Dieses Produkt, der sogenannte künstliche Veilchenduft, — gehört jetzt zu den begehrtesten künstlichen Riechstoffen.

Der von uns isolierte, stark optisch aktive Aldehyd aus dem untersuchten Oel, der verhältnismässig leicht zugänglich wäre, (denn das Oel von Perilla nankinensii hätte beschafft werden können), schien uns äusserst wertvoll zu sein, um damit durch Kondensationen mit Ketonen, Säuren u. dergl. optisch aktive ungesättigte Verbindungen zu erhalten, deren Untersuchung von Bedeutung gewesen wäre für die Beantwortung der Frage der Konstitution und Drehungsvermögen. Es zeigte sich aber leider, dass sich diese hydrierten Aldehyde nur schlecht zu Kondensationen eignen, vielleicht noch weniger gut als die Aldehyde der Fettreihe. Wir fanden hier dasselbe, was schon beim Dihydrobenzaldehyd beobachtet wurde, der sich äusserst schwierig kondensieren lässt. So z. B. gelingt es kaum eine Perkinsche Synthese durchzuführen (Kondensation mit Essigsäure).

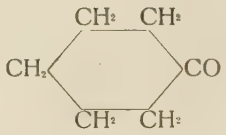
In unserem Falle gelang glatt nur die Kondensation mit Aceton, die zu dem Körper von nebenstehender Formel führte.



Viel schwieriger verlief schon die Kondensation mit Acetophenon. Kondensationsversuche mit Mesityloxyd

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH \,.\, CO \,.\, CH_3$$

Methylaethylketon $CH_3\ CH_2\ .\ CO\ .\ CH_3$ und Cyclohexanon

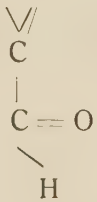


verliefen ergebnislos.

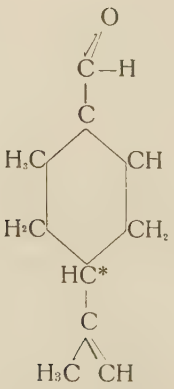
Als Kondensationsmittel bewährte sich für Acetophenon am besten das Natriumaethylat.

Salzsäuregas und Natronlauge gaben schlechte Ausbeuten.

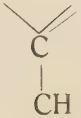
Die Untersuchung der optischen Drehung des Ketons ergab ein geringeres Drehungsvermögen, als für den Aldehyd gefunden war (Aldehyd $D_{20} = +149{,}9^0$, Keton + 124,26). Dies Ergebnis ist sehr interessant, denn es zeigt, dass die Konjugation



stärker wirksam ist auf das asymetrische Kohlenstoffatom



als



$CH = CH \cdot CO \cdot CH_3$;

ein Resultat, das bis jetzt noch nicht bekannt war.

Im Folgenden sollen die Methoden und Resultate beschrieben werden.

Kondensationen des Aldehyds $C_{10}H_{14}O$ mit Aceton.

25 g Aldehyd wurden mit 60 g durch Bisulfit gereinigtes Aceton und ebensoviel Wasser versetzt und zu dieser Mischung allmählig unter Kühlung 12 ccm 10 % Natronlauge zugefügt.

Nachdem man 2—3 Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt hatte, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbte und sich in zwei Schichten trennte, wurde sie mit Aether aufgenommen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das überschüssige Aceton und der Aether wurden unter gewöhnlichem Druck abdestilliert, die neugebildete Substanz dagegen einer langsamen Vacuumdestillation unterworfen.

Oelbad	mm.	temp.	Bemerkungen.
145	12	106	einige Tropfen. Vorlauf
145	12	108	
150	12	126	
178	12	162	konstant
178	12	161	Hauptfraktion

Bei Wiederholung der Destillation der Hauptfraktion ging das goldgelbe Oel unter 15 mm Druck bei 167—168° über.

Allmählig erstarrte das Oel zu einer festen, lange Nadeln bildenden Masse, die auf Ton abgepresst, über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet wurde, Smp.27—28°.

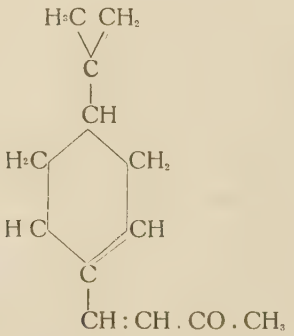
Unter 10 mm Druck geht der Körper konstant bei 158° über.

Analyse:

0,2032 g Substanz gaben 0,6100 g CO_2 . 0,1663 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O$	gefunden
C — 82,06 %	82,10 %
H — 9,26	9,47 %

Demnach ist das Aldehyd-Aceton entstanden, dem die folgende Formel zukommt:



Inwiefern sich die optischen Eigenschaften des Aldehyds durch den eingeführten Acetonrest: CH—CO . CH_3 verändert haben, lässt uns die Bestimmung der Polarisation des neuen Körpers erkennen. Ich arbeitete mit 10 % Benzollösung des Körpers.

$$\alpha_{D20} = +10{,}99^0$$
$$d_{20} = 0{,}8860$$
$$d_4^{20} = 0{,}8844$$
$$[\alpha]_D^{20} = +124{,}26^0$$

Somit hat die in das Aldehydmolekül eingeführte Gruppe eine Drehungsverminderung von 25,64° verursacht.

Der Perillaaldehyd drehte, wie schon früher dargetan wurde, in Benzollösung +149,90°.

Kondensation der Aldehyd-Acetonverbindung mit Semikarbazid.

3 g des Aldehyd-Aceton Kondensationsproduktes wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Semikarbazidchlorhydrat, das in wenig Wasser aufgelöst wurde, versetzt, so viel

Alkohol hinzugegeben als gerade zur Lösung des Oels notwendig war und schliesslich das berechnete Quantum Kaliumacetat beigemengt.

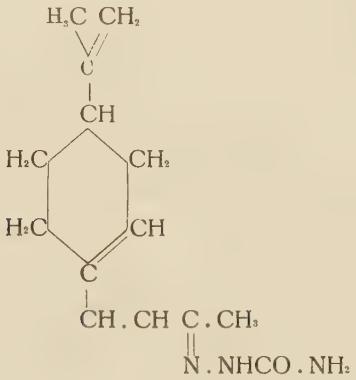
Bald darauf scheiden sich gelbliche nadelförmige Kristalle aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigen sie einen Smp. von 191—192°

Analyse:

0,1150 g Substanz gaben bei t° 18 g; 736 mm — 17,5 ccm N —

Berechnet für $C_{14}H_{21}ON_3$	gefunden
17,01 % N	16,92 %

Dieser Körper hat somit die Formel:



Kondensation des Aldehyds mit Acetophenon.

6 g Aldehyd wurden mit 14,8 g Acetophenon in gleichen Volumen absoluten Alkohol gelöst und mit, aus 1 g Natrium frisch dargestelltem, festen Natriumaethylat langsam unter heftigem Rühren in einer Kältemischung zusammengebracht. Die Operation dauert annähernd eine ½ Stunde. In Eis aufbewahrt, trübt sich die Mischung allmählig; über Nacht erstarrt alles zu einem Brei, der rasch abgesaugt, mit etwas Eisessig, daraufhin mit Alkohol und Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen, gelbliche, unscheinbare Kristalle bildet.

In Alkohol ist der Körper schwer löslich, im warmen Benzol leichter, in Aceton ebenso, am leichtesten in Chloroform.

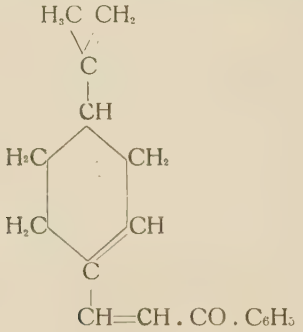
Aus Eisessig lässt er sich umkristallisieren. Smp. 194—196°.

Analyse:

0,1155 g Substanz gaben 0,3623 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.

Berechnet f. $C_{18}H_{20}O$	gefunden
C — 85,71	85,56 %
H — 7,93	7,95 %

Demgemäss ist dem neuen Körper die Formel



zu geben.

Die Menge dieses schwer zugänglichen Körpers war leider eine so geringe, dass Sie nicht zu einer genauen Polarisation reichte.

Kurze Zusammenfassung der Resultate.

Im Oele wurde gefunden: Cineol, Limonen und Perillaaldehyd.

Neu dargestellte Körper:

1. Perillaaldehyd-Aceton,
2. Semikarbazon des Perillaaldehyd-Acetons und
3. Perillaaldehyd-Acetophenon.

Theorie. Optische Eigenschaften des Perillaaldehyds.

Der Perillaaldehyd lässt sich schwer kondensieren.

Der Acetonrest CH . CO . CH_3 schwächt das Drehungsvermögen des Aldehyds bedeutend ab.

IV.

Zur Kenntnis der Nebenprodukte

bei der

Jononfabrikation

Eine schweizerische chemische Fabrik, die sich mit der Herstellung künstlicher Riechstoffe befasst, schickte uns zur wissenschaftlichen Untersuchung ein Oel zu, das sie als lästiges Nebenprodukt bei der Darstellung von Jonon bekommt.

Das Oel sah rötlich aus, roch im konzentrierten Zustande widrig, $^{a}_{D} = -1{,}92^{0}$, Sdp. — unkonstant. Es destillierte im Vacuum unter 13 mm Druck zwischen 70—129°.

Eine kleine Probe des Produktes gab bei längerem Schütteln mit $NaHSO_3$ und etwas Alkohol einen Niederschlag, der mit Sodalösung gekocht, deutlich den Citralgeruch aufwies, ein Zeichen, dass das für die Jonondarstellung wichtige Citral nicht quantitativ im ursprünglichen Oele ausgenützt wurde.

Ehe nun zur Untersuchung des Oeles geschritten wurde, wurde das ganze Quantum zur Entfernung des Citrals nach Tiemann[1]) mit Na_2SO_3 und $NaHCO_3$, im Verhältnis 1 Teil Oel: 3,5 Teilen Sulfit: 1,25 Teilen Bikarbonat, — mehrere Stunden lang geschüttelt. Der dicke weisse Niederschlag wurde abgesaugt, mit absolutem Aether mehrere Male nachgewaschen, das Filtrat mit Soda neutralisiert, ausgesalzen, von den Laugen getrennt, über Pottasche getrocknet und rektifiziert. Durch diese Operationen veränderte sich das Oel insofern, als es bei gleichem Vacuum erst bei 90° zu destillieren anfing und das polarisierte Licht etwas stärker nach links ablenkte $^{a}_{D} = -2{,}64$.

Die Hauptfraktion ging bei 107—112° über.

Ich destillierte nun fraktioniert. Zuerst wurde eine Fraktion von 90° bis 106° gewonnen, dabei war nichts konstantes; die zweite Fraktion bildete die ziemlich konstant destillierende Substanz zwischen 107—112° und schliesslich eine dritte Fraktion gab ein Produkt, das unregelmässig von 113—129° überging.

Nun wurde zur Untersuchung der mittleren, hauptsächlichen Fraktion geschritten. Dem Siedepunkte und dem angenehmen, Rosen errinnernden Geruche nach, musste es ein Alkohol sein, $^{a}_{D} = -2{,}5^{0}$.

Von den bekannten wohlduftenden Terpenalkoholen, das wären Citronellol, Geraniol, Nerol und Linalool, unterschied sich

[1]) Ber. 31,3339.

dieser Alkohol teilweise durch seinen Siedepunkt, aber hauptsächlich durch die optische Drehung. Citronelol ist stärker aktiv: $^{a}_{D}$ — 6,4, Geraniol und Nerol sind inaktiv, Linalool $^{a}_{D} = + 9^{0}$ bis 13^{0}.

Nachdem die mittlere Fraktion noch einmal sorgfältig in einem Willstätter Kolben destilliert und eine Fraktion zwischen 107—110, (13 mm) erhalten wurde —, versuchte ich das Produkt, wie es zuerst Jacobsen[2]) machte, mit $CaCl_2$ zu behandeln. Wir wissen ja, dass von den bekannten Terpenalkolben nur Geraniol eine feste kristallinische Verbindung mit $CaCl_2$ gibt. Die Methode Jacobsen wurde etwas modifiziert.

15 g trocknen Oeles wurden mit gleichem Gewichte trocknen fein gepulverten $CaCl_2$ rasch zu einem dicken Brei angerührt und über Nacht in einem evacuierten Schwefelsäureexsiccator stehen gelassen. Am folgenden Morgen hatte sich der Brei in einen festen Kuchen verwandelt, der mit Mühe von der Schale abgelöst wurde. Es war also anzunehmen, dass das Oel hauptsächlich Geraniol sei.

Um dies festzustellen, zersetzte ich die $CaCl_2$ Verbindung des Oels, nachdem der Kuchen zerstampft, mit absolutem Benzol verrieben und an der Saugpumpe möglichst scharf abgesaugt und einige Male nachgewaschen wurde. Die $CaCl_2$ Verbindung zersetzte sich mit H_2O unter Erwärmung sofort. Nach einer Stunde wurde das Oel von der Lauge im Scheidetrichter getrennt, über Pottasche getrocknet und destilliert. Die Substanz ging konstant unter 12 mm Druck bei 109^{0} über.

Da die Literaturangaben über die Siedepunkte der Terpene sehr verschieden sind, so dass man sich nie auf sie verlassen kann, bestimmte ich den Sdp. vom Geraniol „Schimmel“ um damit dann ein Vergleich mit dem durch die $CaCl_2$ Verbindung erhaltenem Oele anzustellen.

Ich fand den Sdp. bei 12 mm 108—109^{0}.

Somit war ein zweiter Anhaltspunkt für die Richtigkeit der Annahme vorhanden. Ich versuchte nun zur Indentifizierung die Phtalestersäure darzustellen und schliesslich, vermittelst Carbamin-

---

[2]) Ann. d. Ch. 157,237.

diphenylchlorid, $(C_6H_5)_2$ N . CO . Cl, das Diphenylurethan

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N . CO . OC_{10}\ H_{17}$$

Um die Phtalestesterverbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} COOC_{10}\ H_{17} \\ COOH \end{matrix}$ darzustellen wurde wie folgt verfahren.

Gleiche Volumina Oel und Benzol wurden mit dem gleichen Gewicht fein gepulverten Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade einige Stunden lang am Luftkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde, um das nicht reagierte Phtalsäureanhydrid zu entfernen, mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, das Reaktionsprodukt in etwas Aether aufgenommen und über Pottasche getrocknet.

Nach 8—10 Tagen wurde das goldgelbe Oel fest und der Smp. der Kristalle war 46 °.

Stephan[3]) gibt für die Geranylphtalestersäure den Smp. 47° an. Das Silbersalz des Esters hatte den Smp. 132 °.

Darstellung des Diphenylurethan-Derivates.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N . CO . OC_{10}\ H_{17}$$

Zuerst wurde das Diphenylcarbaminchlorid (C_6H_5)N . CO . Cl aus Diphenylamin dargestellt. Zu diesem Zwecke leitet man in eine gutgekühlte Chloroformlösung von Diphenylamin (1 Teil Amin und $2^1/_2$ Teile $CHCl_3$), der wasserfreies Pyridin zugegeben wird, einen langsamen Strom von Phosgen ein.

$$(C_6H_5)_2\ NH + Cl\,COCl = (C_6H_5)_2N . COCl + HCl.$$

Es ist sehr darauf zu achten, dass die Mischung gut gekühlt und das Phosgengas sehr langsam in die Flüssigkeit eingeleitet wird, sonst überschäumt das ganze Reaktionsprodukt ohne eine Spur von der gewünschten Substanz zu liefern.

Nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet. Es wird vom salzauren Pyridin abfiltriert, das Chloroform auf dem Wasserbade abgedampft und das auskristallisierte Carbaminchlorid kann

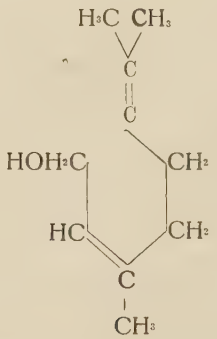
[3]) J. f. p. Ch. 56, 15.

nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol direkt verwendet werden.

5 g Oel wurden mit 7 g Diphenylcarbaminchlorid und 6 g Pyridin 3 Stunden auf dem Wasserbade ruhig erhitzt. Es entstand eine trübe undurchsichtige Masse, die beim Erkalten erstarrte. Das halbschmierige, halbkristallinische Produkt wurde dann mit Wasserdampf behandelt; im Destillate konnte Pyridin festgestellt werden; der Rückstand erstarrte sofort zu langen braunen Nadeln. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolzen die weissen glänzenden Kristalle bei 82°. Auch da stimmte es mit dem Smp. des Geranyldiphenylurethans überein.

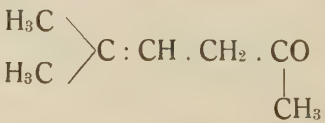
Somit war der Beweis geliefert, dass die mittlere Fraktion fast ausschliesslich aus Geraniol bestand. In den Waschflüssigkeiten der $CaCl_2$ Verbindungen waren nur Spuren von Oel vorhanden.

Die optische Bestimmung des reinen Oels ergab für $^{a}_{D} = -0{,}13$, was nach Tieman ganz in der Regel ist, wenn auch die meisten Forscher das Geraniol als inaktiv betrachten, da es



kein asymetrisches Kohlenstoffatom besitzt.

Die erste Fraktion zw. 90—106, das Oel, das unkonstant zw. 90—106° überging, enthielt Methylheptenon,



was deutlich durch den Geruch festgestellt werden konnte.

Die letzte Fraktion, zw. 113—129°, die quantitativ bedeutend war, wurde nun genauer untersucht. Ein Versuch, das Material mit alkoholischen Kali zu kochen um zu sehen, ob da ein Ester vorliege, ergab ein positives Resultat. So wurde nun die ganze Fraktion mit alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden lang gekocht, daraufhin neutralisiert und mit H_2O Dampf destilliert. Nach der Rektifikation sank der Sdp. bedeutend. Der Körper fing jetzt unter 12 mm Druck, bei 106° zu sieden und ging bis 112° über, wobei die Hauptfraktion (3/5) zwischen 106—110° destillierte. Beim Behandeln mit $CaCl_2$ erstarrte ein Teil des Oels zu einem Kuchen, der wie vorher angegeben zersetzt, eine Substanz vom Sdp. und den Eigenschaften von Geraniol war. Somit lag hier ein Geraniolester vor.

Das nicht mit $CaCl_2$ reagierende, verseifte Oel aus der dritten Fraktion wurde auf Citronellol, Nerol und Linalool geprüft, allein keiner der genannten Körper war darin zu finden.

Es war nun von Interesse die Menge des im Rohprodukte vorkommenden Esters nachzuweisen, was durch die Verseifung einer gewogenen Menge Oel mit $^1/_{10}$ norm. alkohol. NaOH und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 bestimmt wurde. Mehrere Proben ergaben durchschnittlich 19,2—19,3 % Ester.

Durch eine ganze Anzahl von verschiedenen Versuchen zur nutzbringenden und bequemen Gewinnung des im Oele vorkommenden Geraniols stellte sich die folgende Methode als empfehlenswert:

Zuerst Befreiung des Oels vom Citral, dann Verseifung des citralfreien Oels mit verd. alkohol. KOH, abdestillieren des verseiften Oels mit Wasserdampf, Behandlung mit $CaCl_2$, Zersetzung des $CaCl_2$ Additionsproduktes und Rektifikation des Geraniols.

Zusammenfassung der Resultate.

Im Oele wurde gefunden:

1. Geraniol,
2. Geraniolester (19,2—19,3 %, und
3. Methylheptenon.

V.

Zur Kenntnis der symmetrischen

und

asymmetrischen Phenylhydrazine.

A. Theoretischer Teil.

In den Jahren 1898—1906 veröffentlichte Herr Prof. *H. Rupe* mit seinen Schülern teils in den Annalen, teils in Dissertationen eine Anzahl von Arbeiten über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloressigsäurederivate.

Bei diesen Untersuchungen über die Fernwirkung einzelner Gruppen aufeinander, zeigte es sich, dass das Phenylhydrazin je nach den Bedingungen entweder mit der Imidgruppe NH, oder mit der Gruppe NH_2 unter Abspaltung von Halogenwasserstoff reagiert.

Es entstehen dabei zweierlei Hydrazinderivate:

die symmetrischen und die

asymmetrischen.

Im Allgemeinen wurde gefunden, dass Chloressigsäurederivate mit stark basischen Resten [1]) z. B. Chloracetanilid, Chloracetamid, Chloracetdimethyl — p — phenylendiamin usw. stets unsymmetrische Phenylhydrazidoderivate geben, während sauere und neutrale Verbindungen der Chloressigsäure, wie o. Nitranilin [2]), m. Amidobenzoesäure [3]) und der Aethylester ausschliesslich symmetrische Derivate liefern.

Schwache basische Komplexe: p. Chloracetylaminophenolaether [4]), Chloracetyl p. aminobenzoesäureaethylester [5]), p. Nitrochloracetanilid [5]) geben Gemische sym. und asym. Verbindungen.

Es war nun interessant, das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Phenylsubstituierte Halogenessigsäurederivate zu studieren. Dazu wurden die Phenylhalogenessigsäurederivate gewählt:

[1]) Ann. 301, 55.
[2]) A. Schulz, Dissertation 1905.
[3]) A. Hassler, Dissertation 1905.
[4]) A. Hassler, Dissertation 1905.
[5]) A. Schulz, Dissertation 1905.

$$C_6H_5\ CH\ .\ CO\ .\ R\ .$$
$$\quad\quad\ |$$
$$\quad\quad Br$$

Der Zweck dieser Untersuchung war folgender: es sollte untersucht werden, ob die Nachbarschaft einer Phenylgruppe die Fernewirkungen der mit dem Carboxyl verbundenen Resten beeinflussen würde oder nicht. Dann aber sollten auch mit dem Carboxyl neue, bisher noch nicht untersuchte Verbindungen kombiniert werden. Dazu gehören Harnstoff und ein gesättigter, optisch aktiver cyclischer Alkohol, das Menthol.

Die früher auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten erhalten jetzt ein neues Interesse, weil in unserm Laboratorium die „Fernewirkung" studiert wird, welche gewisse Gruppen auf das asymmetrische Kohlenstoffatom in optisch aktiven Verbindungen ausüben. Es schien deswegen wichtig zu sein, andere derartige Wirkungen, die allerdings auf einem ganz anderen Gebiete liegen, wieder zu untersuchen.

Ausgehend aus dem Phenylbromessigsäurebromid

$C_6H_5\ CH\ Br.\ CO\ Br.$

waren die folgenden Verbindungen dargestellt und mit Phenyl hydrazin in Wechselwirkung gebracht:

Phenylbromessigsäureaethylester	$C_6H_5\ CH\ Br\ CO\ .\ O\ C_2H_5$
Phenylbromessigsäurementhylester	$C_6H_5\ CH\ Br\ CO\ .\ O\ C_{10}\ H_{19}$
Phenylbromacetamid	$C_6H_5\ CH\ Br\ CO\ .\ NH_2$
Phenylbromacetanilid	$C_6H_5\ CH\ Br\ CO\ .\ NH\ .\ C_6H_5$
Phenylbromacetylharnstoff	$C_6H_5\ CH\ Br\ CO\ .\ NH\ .\ CO\ .\ NH_2$

Der Aethylester, das Anilid und das Amid der Halogenessigsäure sind in bezug auf ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin von Reissert [6]), Rupe, Heberlein und Roessler [7]) untersucht worden, sodass die entsprechenden Reaktionen der Phenylhalogenessigsäurederivate mit den ersteren verglichen werden können; hingegen sind mit dem Halogenacethylharnstoff und dem Halogenessigsäurementhylester bis jetzt keine analogen Versuche angestellt worden.

[6]) Ber. 28, 1230.
[7]) Ann. 301, 55.

Im Verlaufe dieser Arbeit zeigte es sich, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylbromessigsäurederivate allgemein die gleichen orientierenden Kräfte wirken, sodass also hier dieselbe Fernewirkung sich äussert, wie bei den Chloressigsäurederivaten. Phenylbromessigsäure mit basischen Resten gibt asymmetrische Phenylhydrazidoverbindungen, die Phenylbromessigsäureester bilden dagegen symmetrische Abkömmlinge. Besonders interessant ist das Verhalten des Harnstoffderivates. Dieses Diamid der Kohlensäure hat bekanntlich amphoteren Charakter, indem es schwach saure und schwach basische Eigenschaften hat, aber der basische Charakter überwiegt, wenn er auch nur sehr wenig ausgeprägt ist. Es waren nun hier Reaktionen zu erwarten wie bei den Nitranilinen und Amidophenolen d. h., dass Gemische von symmetrischen und asymmetrischen Phenylhidrazidoverbindungen entstehen würden. Merkwürdigerweise verhielt sich das Harnstoffderivat, wie die Abkömmlinge der Phenylbromessigsäure mit stärkeren Basen, indem hier ausschliesslich das asymmetrische Phenylhydrazid entstand.

Ausserdem gelang es bei der Darstellung des Phenylbromessigsäurementhylester das inaktive Phenylbromacetylbromid durch das Menthol sterisch zu spalten, und dadurch die beiden optisch aktiven bromierten Ester zu erhalten und ihre physikalischen Konstanten zu bestimmen. Dies ist umso interessanter, als es erst vor etwa drei Jahren H. Rupe und Häussler [8]) gelungen war, zum ersten Male, eine racemische Säure vollständig durch Veresterung mit Menthol in die optischen Komponenten zu spalten.

Diese Spaltung beruht ja wie die älteren Pasteur'schen darauf, dass zwei Menthylester entstehen, der der rechts- und linksdrehenden Phenylbromessigsäure; diese sind keine Spiegelbilder, sondern unterscheiden sich durch Löslichkeit und andere physikalische Eigenschaften von einander. Wir haben hier eine Kombination des linksdrehenden Menthols mit der stark linksdrehenden Phenylessigsäure, sodass dieser Ester die relativ hohe Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -106{,}27^0$ besitzt. Durch die Vereinigung der d-Säure von $[\alpha]_D = 45{,}4^0$ mit l Menthol entstand der ziemlich schwach rechts drehende Ester von $[\alpha]_D^{20} = +12{,}99^0$ (optische Superposition).

---

[8]) Ann. 369, 324.

Auf diese Weise wurden im hiesigen Laboratorium schon einige Säuren sterisch gespalten: die ß Methylhydrozimmtsäure[9]), d Phenylhydrozimmtsäure[10]), Phenylacetessigsäure, Benzylacetessigsäure, Phenylbenzoylessigsäure und Cinnamylbenzoylessigsäure[11]).

Die zahlreichen Versuche des Phenylacetamid mit Phenylhydrazin zu kondensieren gaben negative Resultate.

Die entstandenen asymmetrischen Phenylhydrazide wurden durch ihre allgemeine Eigenschaft, mit Aldehyden und Ketonen schwerlösliche Hydrazone zu geben, festgestellt. Ausserdem konnte die Konstitution dieser Körper indirekt bewiesen werden: es wurden nach E. Fischer[12]) Phenylglycide dargestellt, diese nitrosiert und dann mit leichten Reduktionsmitteln reduziert, wobei sich die gleichen Hydrazide bildeten. Auffallend verhielt sich bei der Nitrosierung der Anilidophenylacetylharnstoff; während freier Harnstoff leicht durch salpetrige Säure angreifbar ist, hielt das Phenylharnstoffderivat die Behandlung mit Na NO_2 und Eisessig gut aus.

---

[9]) Ann. 369, 324.
[10]) Berl. 45, 1398, Rupe & Kerkovius.
[11]) Ann. 1913, Rupe & Lenzinger.
[12]) Ann. 190, 162.

B. Experimenteller Teil.

Phenylbromessigsäurebromid

stellte zuerst P. Walden[13]) aus Mandelsäure und PBr_5 dar, doch viel bequemer ist seine Gewinnung aus Phenylessigsäure und Brom nach der Zelinskyschen Bromierungsmethode[14]). Zu 200 g Phenylessigsäure und 20 g amorphen Phosphor wurden am Rückflusskühler unter Ausschluss von Feuchtigkeit 250 g Brom tropfweise zugegeben, bis sich nur Spuren von HBr entwickelten. Dann wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt und noch 360 g Brom langsam während 4—5 Stunden hinzugefügt. Die Reaktion geht zuerst unter Feuererscheinung vor sich und ist zwischen 50—65° am günstigsten. Nach dem Erkalten wird die dunkle Flüssigkeit rasch abfiltriert und im Vacuum destilliert. Man erhält dabei ein ganz reines farbloses Produkt von Sdp_{12} 131° (nach Walden Sdp_{24} 145—147°).

Kondensation von Phenylbromessigsäurebromid mit Anilin.

28 g Phenylessigsäurebromid werden in 60 g trockenem Benzol gelöst und unter Kühlung in eine Lösung von 19 g Anilin und 30 g Benzol langsam eingetropft. Es scheidet sich hierbei HBr-saures Anilin und das Anilid in fester Masse aus. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der weisse Niederschlag zur Entfernung des HBr-sauren Anilids mit kaltem Wasser mehrmals durchgeschüttelt. Das Phenylbromacetanilid ist ein weisser, kleine Nadeln bildender Körper, der aus verdünntem Alkohol unkristallisiert den Smp, 146° hat. An der Luft rötet er sich.

[13]) B. 28, 1296.
[14]) B. 20, 2026.

Er ist leicht löslich in konz. Alkohol, Benzin, Eisessig, weniger leicht in Benzol und Aether, unlöslich in Wasser. Ausbeute 23 g

Analyse:

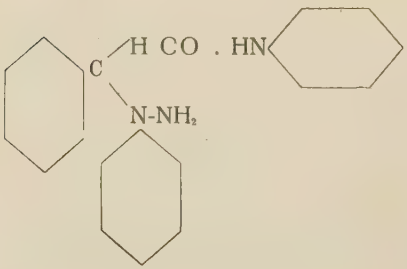
0,1976 g Substanz gaben 8,5 ccm N bei 750 mm, 18°
entsprechend N = 4,83 %
Für C_6H_5 CH Br CO NH C_6H_5 N = 4,87 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylbromacetanilid.

15 g Anilid werden mit 7½ g frisch destilliertem, farblosen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade eine Stunde lang gelinde erhitzt, wobei um den Luftzutritt zu verhindern, der das Reaktionsprodukt bräunt, ein Bunsenventil verwendet wird. Nach Abdampfen des Lösungsmittels versetzt man die gelbliche Masse mit Wasser, das mit etwas verdünnter Salzsäure angesäuert wird; dies muss mehrere Male wiederholt werden bis das Waschwasser klar ist, denn das HBr-Salz des Phenylhydrazins ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich. Der fest gewordene Körper lässt sich gut aus heissem Alkohol umkristallisieren. Er ist in Benzol, Ligroin leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Er bildet gelbe glänzende Blättchen und schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 143°. Ausbeute 10 g.

Aus den Mutterlaugen konnte noch etwas von gleichem Körper gewonnen werden.

Wie aus dem Nachstehenden zu ersehen ist, kommt diesem Phenylhydrazidoderivat die folgende Formel zu:



Unsymmetrisches Phenylhydrazidophenylacetanilid.

Analyse:

0,1691 g Substanz 0,4680 g CO_2, 0,0906 g H_2O
0,1519 g Substanz 17,6 ccm N, bei 748 mm und 17°

gefunden N = 13,25 %, C = 75,48 %, H = 5,99 %

für $C_6H_5CH(N-NH_2)-CONHC_6H_5$ berechnet N = 13,41 %. C = 75, 70 %

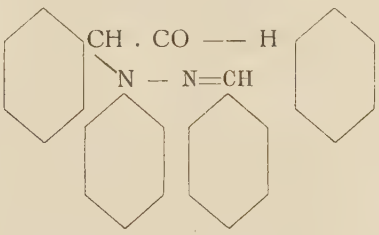
C_6H_5 H = 5,97 %

Einwirkung von Benzaldehyd auf das Phenylhydrazidophenylacetanilid.

Um zu beweisen, dass das Phenylhydrazid asymmetrisch ist, wurde die Kondensation mit Benzaldehyd versucht.

Molekulare Mengen, 6,34 g Phenylhydrazid und 2,8 g Aldehyd werden mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich bald ein gelblicher, schöne Nadeln bildender Körper ab, der aus viel Alkohol unkristalliert den Smp 167° aufweist. Ausbeute 7,95 g, während die berechnete theoretische Ausbeute 8,08 beträgt, somit verläuft die Reaktion quantitativ; der untersuchte Körper besteht also nur aus der asymmetrischen Form.

Die Stickstoffanalyse stimmt auf die Formel:



Analyse:

0,1730 g Substanz 16,1 ccm N, 745 mm, 19°

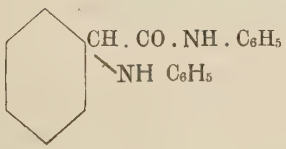
gefunden N = 10,54 %

für $C_6H_5CH.CO.NH.C_6H_5$ berechnet N = 10,36 %

C_6H_5 N C_6H_5

Synthese des asymmetrischen Phenylhydrazidophenolacetanilids nach E. Fischer.

Kondensation des Phenylbromacetanilids mit Anilin.



Wie im theoretischen Teile dargelegt wurde, lässt sich das asymmetrische Phenylhydrazidoderivat auch indirekt darstellen. Man geht am besten aus 1 Mol. Phenylbromacetylanilid und 2 Mol. Anilin aus. Die Mischung wird in alkoholischer Lösung in einem Erlenmeyer mit Steigrohr eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht und dann der Alkohol abgedampft; die erstarrte Masse versetzt man zuerst mit schwach angesäuertem Wasser, schliesslich mit reinem und schüttelt sie tüchtig durch, zwecks vollständiger Entfernung des HBr-Salzes des Anilins. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol resultiert ein weisser, nadelförmiger, in Benzol, Ligroin, Aether leicht löslicher Körper vom Smp. 140°.

Analyse:

0,2038 g Substanz — 15,1 ccm N, 748 mm, 18°

Gefunden N = 9,43 %

Für die obige Formel berechnet N = 9,61%.

Nitrosoanilid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ CH\ .\ CO\ .\ NH\ .\ C_6H_5 \\ \qquad\ \ | \\ C_6H_5\ N\ .\ NO \end{array}$$

6,5 g Anilidoanilid werden in Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit einer konz. Lösung von 2 g Natriumnitrit langsam versetzt. Auf Wasserzusatz scheidet sich ein weisser, sandiger Körper aus, der aus verd. Alkohol umkristallisiert den Smp. 157° zeigt. Er gibt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion und färbt sich an der Luft gelb.

Analyse:

0,2115 g Substanz — 23,2 ccm N, 754 mm, 18°

gefunden N = 12,60 %

Für die obige Formel berechnet N = 12,68 %

Reduktion der Nitrosoverbindung.

5 g Nitrosokörper werden in alkoholischer Lösung mit 10 g Essigsäure versetzt und langsam unter Rühren bei guter Kühlung in wenig Alkohol eingetragen, in welchem 10 g Zinkstaub suspendiert sind. Schliesslich wird aufgekocht und filtriert. Das Filtrat muss, da es Zinkacetathaltig ist, mit Wasser behandelt werden.

Der in gelblichen Blättchen auskristallisierende Körper schmilzt bei 143°, wie das früher dargestellte Phenylhydrazidophenylacetanilid, er gibt auch mit Benzaldehyd die Verbindung vom Smp. 167° und zeigt die gleiche Löslichkeit wie jener. Mischschmelzpunkt 143°. Wir haben somit vor uns zweifellos das asym. Phenyhydrazidoderivat

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ CH\ .\ CO\ .\ NH\ .\ C_6\ .\ H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5\ N\ .\ NH_2 \end{array}$$

Darstellung des Phenylbromacetylharnstoffs.

$$C_6H_5\ CH\ Br\ CO\ Br + H_2NCONH_2 = C_6H_5\ CH\ Br\ CONH\ CO\ NH_2 + H\ Br.$$

Man giesst in einem grossen Erlenmeyerkolben 50 g Phenylbromacetylbromid und fügt 21 g Harnstoff hinzu; bald entsteht eine heftige Reaktion, die durch Kühlung gemässigt wird. Zur Vollendung der Umsetzung wird der Kolben eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die erkaltete Masse mit wenig Wasser verrieben und abgesaugt wird, löst man sie in heissem Aceton. Beim Erkalten scheiden sich weisse, glänzende Nadeln aus vom Smp. 181°. Der Körper löst sich in heissem Alkohol, Aceton und in Eisessig, unlöslich ist er in Wasser, Aether und Benzol. Ausbeute 35 g.

Analyse:

0,1653 g Substanz — 15,8 ccm N, 746 mm, 18°
gefunden 11,01 % N
Für die obige Formel berechnet 10,89 % N
0,1820 g Substanz — 0,1332 g Ag Br
gefunden 31,16 % Br
berechnet 31,11 % Br

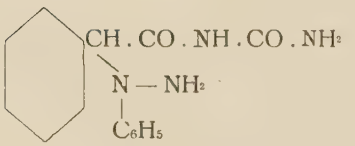
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylbromacetylharnstoff.

Alle angestellten Versuche, die beiden Körper in alkoholischer oder Benzollösung in Wechselwirkung zu bringen, misslangen, ebenso ist die Reaktion ohne Lösungsmittel nicht geglückt. Es entstanden dabei schmierige Massen, die nicht zum Kristallisieren zu bringen waren. Doch gelang die Umsetzung, wenn auch in schlechter Ausbeute, nach der folgenden Vorschrift:

1 Mol. Phenylbromacetylharnstoff wird in absol. Aether suspendiert und mit 2 Mol. Phenylhydrazin versetzt. Das Gemisch erwärmt man ¾ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, dabei ist deutlich das sich abscheidende Phenylhydrazidhydrobromid zu sehen. Der Aether wird dann abdestilliert und die Redaktionsmasse im Vacuumexsiccator mehrere Tage lang stehen gelassen. Das fest gewordene Produkt ist mit Wasser zu verreiben und auf der Schüttelmaschine tüchtig zu schütteln. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages, wird es wieder zwei Tage im luftleeren Exsiccator gehalten, nachher mit Aether, zur Entfernung der Schmieren behandelt. Der aus verdünntem Alkohol unkristallisierte Körper bildet gelbliche Nädelchen, ist im Aether und Benzol unlöslich, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigaether und schmilzt bei 175—176°.

Die im Aether gelöste schmierige Masse wurde mit Essigsäureanhydrid, um event. kristallinisches Acetylderivat zu erhalten, b handelt, allein mit negativem Resultate. Auch trockenes HCl Gas lieferte keinen festen Körper.

Da die neue Verbindung mit Benzaldehyd reagierte, kommt ihr die unsymmetrische Formel zu.



asymmetrisches Phenylhydrazidophenylacetylharnstoff.

Analyse:

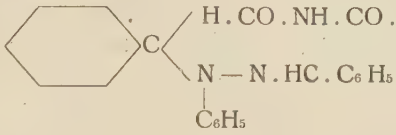
0,2669 g Substanz — 46,7 ccm N, 744 mm, 19°
0,1750 g Substanz — 0,4070 CO_2 und 0,0870 g H_2O

Berechnet für die obige Formel	gefunden
N = 19,72 %	N = 20,02
C = 63,38 %	C = 63,43 %
H = 5,63 %	H = 5,56 %

Darstellung der Benzalverbindung.

1 Mol. Phenylhydrazidophenylacetylharnstoff wird in einem Kölbchen in Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Benzaldehyd versetzt, Nach dem Aufkochen auf dem Wasserbade fällt der Körper aus, der aus viel Alkohol umkristallisiert den Smp. 216° besitzt. Er bildet weisse kristallinische Nadeln, die in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Analyse



0,2092 g Substanz — 27,5 ccm N, 745 mm, 18°
gefunden N = 15,12 %
Für die obige Formel berechnet N = 15,05 %

Ein weiterer Beweis für die Konstitution des Phenylhydrazidophenylacetylharnstoffs ist die

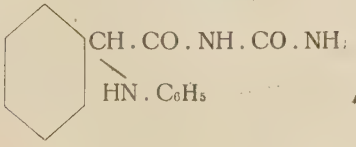
synthetische Darstellung des Körpers nach Emil Fischer.

Die Darstellung erfolgte wie früher.

1. Einwirkung von Phenylbromacetylharnstoff auf Anilin.
2. Nitrosierung des Kondensationsproduktes.
3. Reduktion der Nitrosoverbindung.

1. Anilinkondensationsprodukt.

13 g Acetylharnstoffderivat versetzt man mit 9,5 g Anilin und erwärmt die halbflüssige Masse auf dem Wasserbade. Bald beginnt die Reaktion; zuerst entsteht eine klare Lösung, dann scheidet sich Phenylhydrazinbromhydrat ab und der Kolbeninhalt wird fest. Nach mehrfachem Behandeln mit angesäuertem Wasser erhält man einen sandigen Körper, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol feine, weisse Kriställchen vom Smp. 184° bildet. Der Körper löst sich in gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht.



Anilidophenylacetylharnstoff

Analyse: 0,1680 g Substanz, 22,8 ccm N, 746 mm, 17°
gefunden N = 15,50 %
Für die obige Formel berechnet N = 15,61 %.

2. Nitrosierung des Anilidophenylacetylharnstoffes.

10 g Anilidoharnstoff werden in verdünnter Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 3,2 g $NaNO_2$ langsam versetzt. Es scheidet sich augenblicklich ein weisser, in Alkohol und Benzol leicht löslicher Körper aus, der nach dem Umkristallisieren gelbliche, flache Nadeln von Smp. 162° bildet und die Liebermannsche Nitrosoreaktion zeigt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH \,.\, CO \,.\, NH \,.\, CO \,.\, NH_2 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - N \,.\, NO \,. \end{array}$$

Analyse:

0,1964 g Substanz — 32 ccm N, 779 mm, 17°
gefunden N = 18,90 %
Für die obige Formel berechnet N = 18,78 %

3. Reduktion der Nitrosoverbindung.

Man versetzt eine alkoholische Lösung von 6 g Nitrosokörper mit 12 g 50 %iger Essigsäure und trägt die Mischung bei niedriger Temperatur in Alkohol ein, in welchem 10 g Zinkstaub suspendiert sind. Nach beendigter Reaktion wird vom Zinkstaub abfiltriert und mit Wasser versetzt. Es scheidet sich ein gelblicher Körper ab, der aus verd. Alkohol einige Male umkristallisiert den Smp. 175° zeigt und mit Benzaldehyd ein Hydrazon vom Smp. 216—217° gibt. Der Körper hat die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH \,.\, CO \,.\, NH \,.\, CO \,.\, NH_2 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 \;\; N \,.\, NH_2 \end{array}$$

und ist mit dem aus Phenylbromacetylharnstoff und Phenylhydrazin direkt dargestellten identisch. Mischschmelzpunkt 175°. (Keine Depression.)

Darstellung des Phenylbromacetamids.

$C_6H_5 \,.\, CH \,.\, Br \;\; CO \,.\, NH_2$

Phenylbromacetamid kann nach der Methode von H. Rupe[15]). die er zur Darstellung des Chloracetamids anwandte, dargestellt

[15]) Ann. 301. 69.

werden, oder bequemer nach folgender Art. 40 g Phenylbromacetylbromid werden mit 55 g Ammoniumcarbonat in einer Porzellanschale zu einem Brei verrieben und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, bis der Geruch nach Bromid verschwindet. Nach dem Erkalten wird die harte Masse mit wenig Wasser geschüttelt und abfiltriert. Aus verd. Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper schöne, bläuliche lange Nadeln vom Smp. 142°, die in heissem Wasser und in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht löslich sind. Ausbeute 25 g. Alle Versuche den Körper mit Phenylhydrazin in Wechselwirkung zu bringen, gaben negative Resultate,

Analyse: 0,3084 g Substanz — 17,3 ccm N, 749 mm, 12°
0,2024 g „ 0,3330 g CO_2 und 0,0668 g H_2O

Berechnet für die obige Formel	gefunden
N = 6,54 %	N = 6,62 %
C = 44,81 %	C = 44,87 %
H = 3,63 %	H = 3,69 %

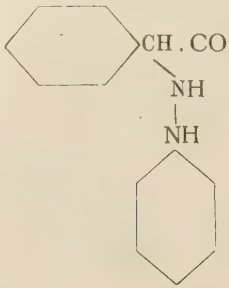
Einwirkung von Phenylhydrazin auf phenylbromessigsäureaethylester.

Phenylbromessigsäureaethylester C_6H_5 CH . Br . CO OC_2H_5 wurde nach Alexander[16]) aus Phenylbromessigsäurebromid und Aethyalkohol dargestellt. Das aus 100 g Phenylessigsäure gewonnene Rohbromid wird mit 100 ccm Alkohol langsam unter Kühlung versetzt, das Reaktionsprodukt mit Soda gewaschen, in Aether aufgenommen und im Vacuum destilliert. Ausbeute 160 g. Während der genannte Autor den Sdp. $_{10-15}$ 150—151° angibt, fand ich bei wiederholten Versuchen den Sdp. $_{14}$ 142—149°.

16 g Phenylhydrazin werden in 18 g Ester gelöst; die Lösung erwärmt sich von selbst und wird fest. Die Masse wird mehrere Male zuerst mit angesäuertem und dann mit reinem Wasser gewaschen, abgenutscht, auf Ton gestrichen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Rohausbeute 17,5 g. Der Körper bildet gelbe, glänzende Blättchen, die in Benzin, Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigen sie den konstanten Smp. von 78°.

[16]) Ann. 258, 70.

Da der Körper mit Benzaldehyd nicht reagiert, kommt ihm die symmetrische Formel zu:



Phenylhydrazidophenylessigsäureaetylester

Analyse. 0,1598 g Substanz	— 14,6 ccm N, 748 mm, 18°	
0,1506 g „	0,3940 g CO_2, 0,0899 g H_2O	
Für obige Formel berechnet	gefunden	
C = 71,12 %	C 71,35 %	
H = 6,65 %	H = 6,68 %	
N = 10,37 %	N = 10,60 %	

Darstellung des Phenylbromessigsäurementhylesters.

$C_6H_5 . CH\ Br\ CO . OC_{10}H_{19}$

35,6 g Phenylbromacetylbromid werden mit 18 g Menthol im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei 55—60° fängt die Reaktion an; nach einstündigem Erwärmen, wobei man die Oelbadtemperatur bis 115° steigen lässt, wird das ölige Produkt in Aether aufgenommen, mit Sodalösung sorgfältig geschüttelt, über $MgSO_4$ getrocknet und vom Aether befreit. Ausbeute 34 g.

Das zuerst entstandene gelbliche, angenehm riechende, syrupdicke Oel erstarrt über Nacht im Vacuumexsikkator. Wurde nun die feste Masse in heissem Alkohl gelöst, so schieden sich bald weisse, glänzende Nädelchen vom Smp. 76° aus. Mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert, schmolzen sie konstant bei 81—82°.

Nach einigen Tagen wurde die Mutterlauge fest. Nach dem Umlösen dieser Substanz aus sehr verd. Alkohol wurden lange weisse, spiessförmige Nadeln erhalten die den Smp. 36° zeigten. Durch mehrfaches Umkristallisieren stieg der Smp. bis auf 39°.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass wir es hier mit einer sterischen Spaltung der racemischen Phenylbromessigsäure

in ihre beiden optisch aktiven Komponenten zu tun haben, was auch die folgenden optischen Bestimmungen bestätigten.

Analyse.

Körper vom Smp. 81—82°		vom Smp. 39°
0,1827 g Subst. —	0,4092 g CO_2	
	0,1161 g H_2O	
0,1844 g „	0,0980 g AgBr	0,1536 g Subst. = 0,0819 g AgBr

Berechnet:	Gefunden:	
für die obige Form.		
C = 61,18 %	C = 61,05 %	gefunden 22,70 % Br
H = 7,09 %	H = 7,10 %	berechnet 22,64 % Br
Br = 22,64 %	Br = 22,51 %	

Optische Untersuchung der Pheuylbromessigsäurementhylester.

1. Ester vom Smp. 81—82°

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 10{,}05$

Spezifisches Gewicht derselben bei 20° $d_4^{20} = 0{,}8881$

Ablesung bei 20° im 1 dm Rohr $^{a}D = +1{,}16°$

Hieraus berechnet nach d. Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{a\,D.\,100}{p.\,d.\,l.}$

die spezifische Drehung = ... $+ 12{,}99°$

Demnach ist dies der Ester der d-Phenylbromessigsäure.

---

2. Ester vom Smp. 39°

Prozentgehalt der Benzollösung $p = 10{,}03$

Spezifisches Gewicht derselben bei 20° $d_4^{20} = 0{,}9025$

Ablesung bei 20° im 1 dm Rohr $^{a}D = -9{,}62°$

Berechnet nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = \frac{a\,D.\,100}{p.\,d.\,l.}$

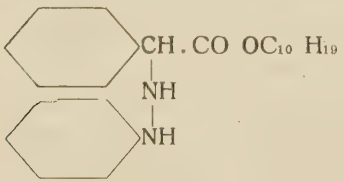
die spezifische Drehung des Menthylesters der l-Phenylbromessigsäure in Benzol $[\alpha]_D^{20} = -106{,}27°$

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylbromessigsäure-menthylester.

Lässt man Phenylhydrazin auf eine alkolische Lösung des Menthylesters einwirken, so entsteht eine schmierige Masse, die

sehr schlechte Ausbeuten des gesuchten Körpers liefert. Bedeutend besser gelingt die Reaktion, wenn man die Kondensation mit Hilfe einer Spur Kupferbronze und mit kleinen Mengen ausführt.

5 g Ester wurden in 15 ccm Alkohol gelöst, mit 2½ g Phenylhydrazin und ½ Messerspitze Kupferbronze versetzt; nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit trüb und es scheiden sich die glänzenden Blättchen des Phenylhydrazinbromhydrates aus; in einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Man dampft den Alkohol vorsichtig ab und lässt den Rückstand 24 Stunden im Vacuumexciccator stehen. Die festgewordene Masse wird, zur Entfernung der anhaftenden Schmieren, mit Aether gewaschen, dann 2—3 mal mit etwas angesäuertem und reinem Wasser behandelt. Auf diese Weise erhält man einen weissen, scheinbar amorphen Körper, der wiederholt aus Benzol umkristallisiert, weisse, unscheinbare filzige Kriställchen vom Smp. 164° liefert. Die Verbindung ist im kalten Alkohol, Aceton, Chloroform unlöslich, schwer löslich in Benzol, Toluol und Pyridin. Sie gibt mit Benzaldehyd keine Benzalverbindung, was ja nur die asym. Phenylhydrazide tun, sodass der Verbindung die symm. Formel zukommt.



sym. Phenylhyrazidophenylessigsäurementhylester

Analyse:

0,2131 g Substanz — 14,1 ccm N, 744 mm, 19°

0,2032 g Substanz — 0,5632 g CO_2, 0,1554 g H_2O

gefunden C = 75,60 %; H = 8,55 %; N = 7,57 %

berechnet für die obige Form C = 75,79 %; H = 8,42 %; N = 7,36 %.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylbromacetanilid und Phenylbromacetylharnstoff entstehen asymetrische Phenylhydrazide.

2. Der Aethyl- und Menthylester der Phenylbromessigsäure geben mit Hydrazin symmetrische Phenylhydrazide.

3. Phenylbromacetamid lässt sich nicht mit Phenylhydrazin kondensieren.

4. Die Phenybromessigsäure ist durch die Veresterung mit Menthol sterisch gespalten worden.

Neue Körper.

1. Phenylbromacetanilid.
2. as. Phenylhydrazidophenilacetanilid.
3. Benzilidenphenylhydrazidophenylacetanilid.
4. Anilidophenylacetanilid.
5. Nitrosoanilidophenylacetanilid.
6. Phenylbromacetylharnstoff.
7. as. Phenylhydrazidophenylacetylharnstoff.
8. Benzilidenphenylhydrazidophenylacetylharnstoff.
9. Anilidophenylacetylharnstoff.
10. Nitrosoanilidophenylacetylharnstoff.
11. Phenylbromacetamid.
12. symm. Phenylhydrazidophenylessigsäureaethylester.
13. d-Phenylbromessigsäurementhylester.
14. l-Phenylbromessigsäurementhylester.
15. symm. Phenylhydrazidophenylessigsäurementhylester.

Vita.

Ich, Noah Pentman von Omsk, wurde am 17. Dezember 1887 geboren, als Sohn des Salomon Pentman, und dessen Ehefrau Lubow geb. Gilfant. Ich besuchte zuerst die Schulen meiner Vaterstadt und dann die obere Realschule in Basel, die ich 1907 absolvierte. Hierauf ging ich in der Heimat meinen Militärpflichten nach. Im Jahre 1909 immatrikulierte ich mich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zürich, wo ich zwei Semester Chemie studierte. Ostern 1910 bezog ich die Universität Basel. Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung des chemischen Laboratoriums unter der Leitung von Herrn Prof. Fr. Fichter und trat nachher, nach bestandener Vorprüfung (Verbandsexamen) in die unter der Aufsicht von Herrn Prof. H. Rupe stehende organ. Abteilung über, auf dessen Anregung, und unter dessen Leitung begann ich im Herbst 1911, nach Ablegung der zweiten Vorprüfung (Verbandsexamen) mit der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, die ich im März 1914 beendete.

Während des Wintersemesters 1911/12 und des Sommersemesters 1912 bekleidete ich die Stelle eines Vorlesungsassistenten von Herrn Prof. Dr. H. Rupe.

Im Laufe meiner Studienzeit besuchte ich die Praktika und Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: A. Werner, P. Pfeiffer, Kleiner, Adler, Wreschner, R. Nietzki, H. Rupe, Fr. Fichter, A. Hagenbach, A. Fischer, G. Senn, H. Kreis, G. v. Bunge, J. Obermiller und Hinrichsen. Allen sei für ihre Bemühungen gedankt. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Rupe möchte ich für die Anregung zu der beiliegenden Arbeit und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank noch besonders aussprechen.